

**Alma Mater Studiorum - Università degli Studi di Bologna**

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

*Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali*

*Nuovi catalizzatori per reazioni di ossidazione in  
fase liquida*

TESI DI DOTTORATO  
XX Ciclo

Presentata da:

**ALESSANDRA FRATTINI**

Coordinatore:

Chiarissimo Prof. **LUIGI ANGIOLINI**

Relatore:

Prof. **FABRIZIO CAVANI**

**CHIM O4/ CHIMICA INDUSTRIALE**

---

Esame Finale - 2008

---





# INDICE

<b>INTRODUZIONE</b>	<b>OSSIDAZIONE IN FASE LIQUIDA</b>	<b>1</b>
<b>PARTE I</b>	<b>ACIDO ADIPICO</b>	<b>15</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUZIONE</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>ETEROPOLICOMPOSTI</b>	<b>19</b>
2.1	Introduzione	19
2.2	Storia degli eteropoliossometallati	20
2.3	Strutture	21
2.4	Keggin	24
2.5	Strutture in soluzione	31
2.6	Proprietà chimico-fisiche	31
2.7	Applicazioni in catalisi	39
<b>3</b>	<b>ACIDO ADIPICO</b>	<b>47</b>
3.1	Proprietà	47
3.2	I processi industriali	48
3.3	Problematiche degli attuali processi industriali	58
3.4	Processi alternativi descritti in letteratura	59
3.5	Utilizzo	69
3.6	Aspetti economici	71
<b>4</b>	<b>ACIDO ADIPICO TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI</b>	<b>75</b>
4.1	Spettroscopia infrarossa	75
4.2	Spettroscopia Raman	80
4.3	Riduzione in programmata di temperatura (TPR)	84
4.4	Diffrazione di raggi X	87

<b>5</b>	<b>PARTE SPERIMENTALE</b>	<b>97</b>
5.1	L'impianto di laboratorio con aria statica	97
5.2	L'impianto di laboratorio	98
5.3	Condizioni operative	101
5.4	Descrizione del sistema analitico	103
5.5	Sintesi dei catalizzatori	106
5.6	Caratterizzazione dei catalizzatori	111
<b>6</b>	<b>CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI</b>	<b>115</b>
6.1	Caratterizzazione FT-IR in ATR	115
6.2	Caratterizzazione Raman	117
6.3	Caratterizzazione con analisi TPR	120
6.4	Caratterizzazione con analisi XRD	123
<b>7</b>	<b>RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	<b>127</b>
7.1	Reattività senza setto poroso	128
7.2	Reattività con setto poroso	130
7.3	Reattività in funzione del numero di atomi di V presenti per unità anionica di Keggin	150
7.4	Prove di reattività con acido acetico	156
7.5	Effetto della natura dei cationi negli eteropolicomposti	167
<b>8</b>	<b>CONCLUSIONI</b>	<b>175</b>

<b>PARTE II MENADIONE</b>	<b>181</b>
<b>1 2-METIL-1,4-NAFTOCHINONE</b>	<b>183</b>
<b>2 PROCESSI PER LA PRODUZIONE DI MENADIONE</b>	<b>187</b>
2.1 Processi per la produzione industriale	187
2.2 Processi descritti in letteratura	188
2.3 Processo studiato	191
<b>3 MECCANISMI DI OSSIDAZIONE IN FASE LIQUIDA CON PEROSSIDO DI IDROGENO</b>	<b>197</b>
<b>4 PARTE SPERIMENTALE</b>	<b>201</b>
4.1 Metilazione	201
4.2 Ossidazione	208
4.3 Metodo analitico	217
<b>5 RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	<b>221</b>
5.1 Prove con catalizzatori $\text{Nb}_2\text{O}_5$ dispersi in $\text{SiO}_2$ aereogel	221
5.2 Prove utilizzando catalizzatori a base di poliossometallati con struttura di tipo Keggin contenenti Niobio	234
<b>6 CONCLUSIONI</b>	<b>243</b>
6.1 Conclusioni prove con catalizzatori $\text{Nb}_2\text{O}_5$ dispersi in $\text{SiO}_2$ aereogel	243
6.2 Conclusioni prove utilizzando catalizzatori a base di poliossometallati con struttura di tipo Keggin contenenti Niobio	244
6.3 Conclusioni	245

<b>PARTE III OSSODESOLFURAZIONE DEL DIESEL</b>	<b>249</b>
<b>1 INTRODUZIONE</b>	<b>251</b>
<b>2 PARTE SPERIMENTALE</b>	<b>255</b>
2.1 Catalizzatori	255
2.2 Prove in reattore batch	256
2.3 Prove in reattore a letto fisso	256
<b>3 RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	<b>259</b>
3.1 Reattività in funzione del tipo di metallo presente nella struttura dell'eteropoliacido di Keggin	259
3.2 Reattività in funzione della diversa struttura cristallina dell'eteropoliacido	260
3.3 Reattività in funzione del numero di atomi di vanadio presenti per unità anionica di Keggin	261
3.4 Prove in reattore a letto fisso	263
<b>4 CONCLUSIONI</b>	<b>266</b>

# **INTRODUZIONE**

## **OSSIDAZIONE IN FASE LIQUIDA**

### **1 INTRODUZIONE**

Per ossidazione si intende la perdita di uno o più elettroni da una specie chimica [1].

Le reazioni di ossidazione possono essere di tre tipi:

1. inserimento di atomi di ossigeno in molecole organiche oppure inorganiche e produzione di aldeidi, chetoni, anidridi, acidi, idroperossidi ed epossidi.
2. inserimento di molecole di azoto con formazione di nitrili in presenza di ammoniaca (reazioni di ammonossimazione) o inserzione di Cl (reazioni di ossoclorurazione)
3. trasformazione dei legami C-C in legami insaturi o carbonilici (C=O), con formazione di acqua (reazioni di deidrogenazione ossidativa)

Nella maggior parte delle reazioni di ossidazione, l'ossigeno molecolare è usato come agente ossidante. Altri ossidanti comuni, meno utilizzati, sono idroperossidi organici, acqua ossigenata e acido nitrico.

Le reazioni di ossidazione sono reazioni fortemente esotermiche e sono tutte termodinamicamente favorite sia a bassa che ad alta temperatura.

E' possibile individuare 4 tipologie di reazione di ossidazione catalitica:

1. Fase vapore con ossigeno molecolare e con catalisi eterogenea, a temperature superiori a 250°C.
2. Fase liquida con ossigeno molecolare e catalisi omogenea.
3. Fase liquida con idroperossidi e catalisi omogenea.
4. Fase liquida con catalizzatori eterogenei e perossido di idrogeno o idroperossido.



L'ossidazione in fase liquida in particolar modo è applicata nella chimica industriale per [2]:

- La sintesi di intermedi per l'industria petrolchimica.
- La sintesi di prodotti intermedi ad alto valore aggiunto e per intermedi farmaceutici.
- Decontaminazione dei reflui acquosi.

L'ossidazione in fase liquida viene utilizzata al posto della catalisi eterogenea in fase gas, nei seguenti casi:

- Quando i prodotti sono termodinamicamente instabili.
- Quando i prodotti sono talmente reattivi che ad alte temperature possono ossidarsi velocemente.
- Nella produzione di alcuni prodotti per la chimica fine a causa della instabilità termica o della reattività dei reagenti.

L'ossidazione in fase liquida trova la sua maggiore applicazione nella catalisi omogenea in quanto è più vantaggiosa della catalisi ossidativa in fase gas eterogenea, per la sua maggiore selettività, le condizioni operative più blande e la possibilità di controllare reazioni fortemente esotermiche.

L'ossidazione in fase liquida può essere suddivisa principalmente in tre tipi di processi catalitici sulla base del meccanismo coinvolto e del tipo di catalizzatore utilizzato:

- Meccanismo radicalico a catena, con o senza catalizzatore, con ossigeno come agente ossidante;
- Trasferimento catalitico dell'ossigeno, con alchilidroperossidi o  $H_2O_2$  come agenti ossidanti, sia in catalisi omogenea che eterogenea;
- Meccanismo redox con Pd o Cu come catalizzatori e ossigeno molecolare.

Da un punto di vista industriale, la prima classe è la più importante.

## 2 OSSIDAZIONE RADICALICA A CATENA

### 2.1 Processi industriali

L'ossidazione radicalica a catena consiste nell'ossidazione di substrati organici ad opera dell'ossigeno molecolare, con la conseguente formazione di specie radicaliche dovuta alla rottura omolitica dei legami C-H.

Si possono distinguere tre tipi di ossidazioni radicaliche a catena applicabili a processi industriali:

- *Autossidazione*: spontanea ossidazione (senza catalizzatore) di alcani o alchil aromatici per produrre idroperossidi o di aldeidi per produrre peracidi.
- *Autossidazione catalitica*: il catalizzatore influenza il meccanismo di autossidazione; è coinvolto nella produzione di acidi, alcoli e aldeidi.
- *Decomposizione acida* di idroperossidi per ottenere alcoli e chetoni.

Il primo step comune a tutti i meccanismi di reazione è l'introduzione di un gruppo  $-OOH$  in un substrato organico (formazione di idroperossidi o di peracidi); questo viene trasformato velocemente, in presenza di un catalizzatore, in prodotti più stabili, in base alla quantità di catalizzatore, alla struttura della molecola organica contenente il gruppo  $-OOH$ , alle condizioni di reazione e al tipo di reattore.

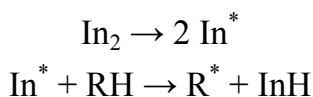
Una differenza nel processo è relativa allo step di decomposizione del gruppo  $-OOH$  che può avvenire *in-situ* o in un secondo step catalitico. Il meccanismo di ossidazione radicalica a catena è coinvolto nella produzione industriale dei seguenti composti: idroperossidi, acidi carbossilici e aromatici, alcoli e chetoni e perossido di idrogeno [2].

## 2.2 Meccanismo di autossidazione

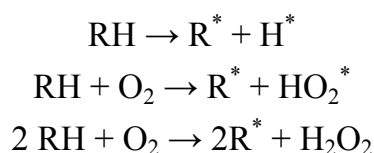
L'autossidazione di substrati organici avviene in tre *steps*:

1. *Reazione di iniziazione*
2. *Reazione di propagazione*
3. *Reazione di terminazione*

**1. Reazione di iniziazione:** l'iniziatore reagisce con il substrato RH per generare radicali  $R^*$ , secondo il meccanismo:



oppure lo stesso substrato funge da iniziatore:



Lo step di iniziazione può essere di tre tipi:

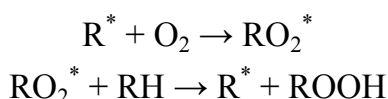
- a. Iniziazione termica
- b. Iniziazione fotochimica
- c. Iniziazione catalitica

*a) Iniziazione termica:* avviene grazie alla decomposizione termica di composti instabili, come perossidi o azocomposti, che generano radicali o ioni metallici. Lo step di iniziazione richiede un tempo sufficiente per permettere la generazione di una concentrazione di specie radicaliche tali da supportare lo step di propagazione. Solitamente la concentrazione delle specie radicaliche è determinata dalla decomposizione delle specie idroperossido che si formano durante la reazione. In questo caso la temperatura di reazione è relativa alla temperatura di decomposizione delle specie idroperossido.

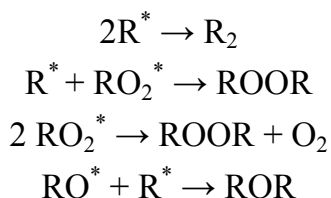
*b) Iniziazione fotochimica:* avviene per mezzo di una radiazione elettromagnetica che colpisce il substrato e lo scinde omoliticamente, formando dei radicali liberi che fungono da iniziatori.

*c) Iniziazione catalitica:* avviene per mezzo di reazioni di ossido-riduzione di substrati con specie metalliche che, cambiando stato di ossidazione, generano radicali liberi come intermedi. L'iniziatore, non è un radicale organico, ma un metallo complesso, che prende parte allo step iniziale della reazione.

**2. Reazione di propagazione:** i radicali generati reagiscono con l'ossigeno molecolare per formare perossidi  $RO_2^*$ , i quali reagiscono nuovamente con il substrato per formare radicali  $R^*$ :



**3. Reazione di terminazione:** i radicali reagiscono fra loro generando prodotti non radicalici:



La ricombinazione di specie radicaliche per terminare la reazione a catena, avviene più facilmente con radicali più grandi, il cui tempo di vita è più lungo, che con specie radicaliche più piccole. Infatti le specie radicaliche più grandi sono meno reattive, perché dissipano energia con le vibrazioni atomiche. La velocità di reazione dipende dalla struttura del radicale e anche dalla pressione parziale di ossigeno. In tutti i processi industriali, alla fine del reattore, la pressione parziale di ossigeno è mantenuta praticamente a zero. Dunque, la ricombinazione radicalica avviene per mezzo delle specie

radicaliche accumulate. Anche le impurezze presenti, interagendo con i radicali, possono dar luogo alle reazioni di terminazione.

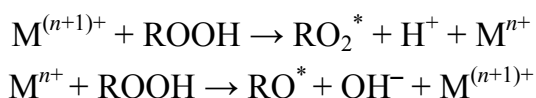
### **2.3 Il ruolo del catalizzatore**

Due tipi di catalizzatori vengono adoperati nel processo di autossidazione:

1. Catalizzatori che favoriscono la decomposizione di gruppi –OOH e indirizzando selettivamente il profilo di decomposizione verso la formazione di prodotti più stabili. Questi catalizzatori sono o metalli di transizione o sistemi acido-base.
2. Catalizzatori che oltre a favorire la decomposizione del gruppo –OOH, attivano anche il substrato.

#### *1. Catalizzatori redox attivi nella decomposizione di idroperossidi:*

Sali degli elementi della prima riga della serie di transizione che presentano un solo elettrone nella coppia redox come  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ , o metalli chelati solubili nel mezzo di reazione, vengono utilizzati per accelerare la velocità di decomposizione di idroperossidi attraverso il meccanismo Haber-Weiss:



La reazione complessiva è:



Nella prima reazione il trasferimento dell'elettrone avviene tra l'idroperossido e le specie  $\text{Co}^{\text{III}}$ , attraverso la complessazione dell'idroperossido che indebolisce il legame O-O e facilita la rottura del complesso e la formazione del radicale  $\text{RO}_2^*$ . Nella seconda

reazione avviene la riduzione del gruppo ROOH dovuta al  $\text{Co}^{\text{II}}$ , con la successiva formazione di un  $\text{RO}^*$  radicalico. Il secondo step è molto rapido, grazie all'elevato potere ossidante dell'idroperossido, mentre nel primo step la velocità di reazione è molto bassa in quanto l'idroperossido è un debole agente riducente. Pertanto i catalizzatori ottimali sono quelli che contengono ioni con un elevato potere ossidante per aumentare la velocità del primo step di reazione. Infatti Co e Mn, presenti nei migliori sistemi catalitici, hanno un elevato potenziale redox, rispettivamente di 1.82eV e 1.51eV.

Nella ossidazione di idrocarburi, il range di concentrazione dei metalli varia da 1 a 500 ppm, mentre nel caso dell'ossidazione di aldeidi, il range varia da 0.001 a 0.1 ppm. Elevate concentrazioni di ioni metallici hanno un effetto negativo: il catalizzatore decompone tutti gli idroperossidi e la velocità di ossidazione diminuisce poiché non ci sono abbastanza specie radicaliche per lo step di iniziazione. Dunque il ruolo dell'elemento di transizione è di diminuire l'energia di attivazione relativa alla decomposizione dell'idroperossido, in modo da far avvenire la reazione a temperature più basse, e con una velocità di reazione abbastanza alta per le applicazioni industriali.

Inoltre, lavorando a temperature più basse, si riesce a controllare meglio la selettività.

## *2. Catalizzatori per la diretta attivazione del substrato organico:*

$\text{Co(III)}$  in acido acetico agisce da iniziatore reagendo con l'idrocarburo e formando, attraverso lo scambio di un elettrone, un carbocatione radicalico, che successivamente rilascia un protone formando così, una specie radicalica. In questo modo, è possibile condurre la reazione di autossidazione a più basse temperature, rispetto al processo classico.

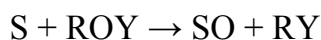
Un secondo meccanismo di attivazione da parte del  $\text{Co(III)}$  è indiretto, è avviene con l'ausilio di un coossidante; questo in presenza di ioni di Mn e Br. In questo tipo di sistema catalitico, il ruolo del  $\text{Co(III)}$  è di

ossidare il Mn; quest'ultimo ossida  $\text{Br}^-$  a  $\text{Br}^*$ , che è necessario per estrarre un H dai legami C-H meno reattivi.

### **3 OSSIDAZIONE CON TRASFERITORI DI OSSIGENO**

Il meccanismo di ossidazione con agenti trasferitori di ossigeno è costituito da due step:

1. Attivazione e complessazione dell'ossigeno molecolare con metallo complessi: l'interazione dei metallo complessi con l'ossigeno permette il trasferimento di un elettrone dalla specie metallica all'ossigeno, con successiva formazione di superossidi o perossidi
2. Trasferimento di un atomo di ossigeno dal complesso metallo-ossigeno formatosi al substrato, secondo il seguente schema:



Dove S è il substrato e ROY l'agente trasferitore di ossigeno (idroperossidi,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e acido peracetico).

Gli idroperossidi di isobutano, di etilbenzene e di cumene sono i migliori agenti trasferitori di ossigeno nelle applicazioni industriali per diverse ragioni: sono sicuri da maneggiare, sono i più stabili, sono solubili in solventi non polari, non sono acidi, presentano un' elevata selettività nella reazione di trasferimento di ossigeno al substrato e sono facili da separare dai prodotti di reazione [2].

#### **4 OSSIDAZIONE CON MECCANISMO REDOX**

L'ossidazione di un substrato con meccanismo redox avviene in due stadi che prevedono:

1. Interazione tra il catalizzatore (metallo) ed il substrato organico: l'interazione tra il substrato organico ed il catalizzatore porta all'ossidazione (in termini di trasferimento di elettroni) del substrato organico e alla riduzione del catalizzatore.
2. Riossidazione del catalizzatore: l'agente ossidante (ossigeno) riossida il catalizzatore ridotto

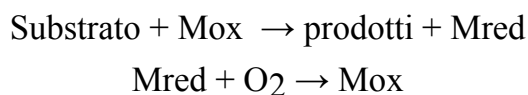
L'intero processo ossidativo è influenzato dal tipo di metallo-complesso utilizzato e dal suo stato di ossidazione.

I metallo-complessi ad alto stato di ossidazione, sono forti elettrofili e pertanto l'interazione metallo-substrato può avvenire in due modi:

- Trasferimento elettronico: prevede il trasferimento di un elettrone dal substrato al metallo complesso che si riduce.
- Attacco elettrofilo : prevede l'attacco elettrofilo del metallo-complesso al substrato, con successiva riduzione del metallo

Queste reazioni avvengono con un cambio dello stato di ossidazione del metallo e con la conseguente formazione di specie radicaliche come intermedi.

Per gli ossometallati, l'ossidazione del substrato avviene secondo il meccanismo Mars-Van Krevelen, di seguito riportato [3] [4]:



Il meccanismo prevede l'iniziale ossidazione del substrato, in termini di trasferimento di elettroni, da parte del catalizzatore, seguito poi



dalla rigenerazione del catalizzatore ridotto, con l'ossigeno molecolare.

Infine, i metalli a basso stato di ossidazione interagiscono con il substrato attraverso un meccanismo di sostituzione ossidativa nucleofila. L'interazione metallo-substrato comporta l'ossidazione del substrato e la consecutiva riduzione del metallo.

Un esempio, in quest'ultimo caso è l'ossidazione catalitica Pd catalizzata dell'etilene ad acetaldeide (processo Wacker): il Pd(II) si coordina con l'olefina formando un complesso  $\Pi$ , permettendo così l'attacco nucleofilo dell'acqua. Il Pd, in presenza di sali di rame, viene riossidato dall'ossigeno molecolare [5].

## 5 OSSIGENO MOLECOLARE O ARIA COME AGENTE OSSIDANTE

Sia l'ossigeno molecolare che l'aria possono essere usati come agenti ossidanti. La scelta è influenzata dal tipo di processo e da considerazioni economiche.

L'ossigeno molecolare puro non può essere utilizzato; una piccola frazione di azoto deve essere presente, in concentrazioni maggiori del 3%, per mantenere l'atmosfera di gas presente sopra la fase liquida reagente, fuori dalla campana di infiammabilità. L'uso di ossigeno molecolare o di ossigeno ricco di aria è vantaggioso quando la reazione è controllata dal trasferimento di massa, e quindi la velocità della reazione dipende dalla pressione parziale di ossigeno e dall'efficienza del trasferimento di massa. Ulteriori vantaggi nell'utilizzo di ossigeno riguardano la non necessaria separazione di enormi quantità di inerte prima del riciclo, l'utilizzo di apparecchiature più piccole e meno costose ed un minore trascinamento di vapore organico nel *waste* gassoso.

L'aria è utilizzata per il suo basso costo e per il suo sicuro maneggiamento. L'aria può essere vantaggiosa quando la reazione è sotto il controllo chimico e la pressione parziale di ossigeno non ha influenza sulla resa.

Un buon esempio dell'importanza della scelta dell'ossidante lo si trova nel processo per la sintesi di idroperossidi a partire da isobutano e da etilbenzene. Le principali differenze tra i due processi ossidativi sono che nel caso dell'isobutano si preferisce l'ossigeno molecolare, e il processo opera ad elevate pressioni, mentre nell'ossidazione dell'etilbenzene, si utilizza aria come ossidante ed il processo opera a basse pressioni. Nell'ultimo caso, la velocità della reazione è chimicamente controllata e quindi non è influenzata dalla pressione parziale di ossigeno. Nell'ossidazione con isobutano, lo step limitante la velocità di reazione è la diffusione dell'ossigeno [2].

Attualmente, le reazioni di ossidazioni in fase liquida che utilizzano l'O<sub>2</sub> come agente ossidante sono al centro di molti programmi di ricerca, per i motivi sopra citati.

I problemi ancora da risolvere per questo tipo di ossidazione, sono legati principalmente agli svantaggi derivanti dalla catalisi omogenea:

- procedure di separazione costose;
- difficoltà nel recupero del catalizzatore;
- problemi di corrosione ( se si usano catalizzatori o solventi acidi);
- costosi trattamenti dei reflui tossici e possibilità di contaminare il prodotto da parte del catalizzatore;
- limitazione nel trasferimento di massa gas-liquido quando uno dei reagenti è un gas;

Nelle ossidazioni in fase liquida con l'ossigeno molecolare, i catalizzatori a base di metallo-complessi, hanno un ruolo fondamentale nell'ossidazione del substrato, in quanto l'ossigeno da solo non riuscirebbe ad ossidarne completamente.

I maggiori problemi nell'utilizzo dei metallo-complessi, nell'ossidazione in fase liquida, sono legati principalmente alla loro stabilità nell'ambiente di reazione ed in particolar modo alla loro capacità di attivare il substrato.

**Bibliografia:**

- [1] Roger A.Sheldon, Jay K. Kochi; “*Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*”, 1981
- [2] P. Arpentier, F.Cavani, F.Trifirò, “*The Tecnology of Catalytic Oxidations*”; Editions Technip, France, 2001
- [3] R.Neumann and A. M. Khenkin; *Chem. Commun.*, 2006, 2529-2538
- [4] A.M. Khenkin, L.Weiner, Y.Wang and R.Neumann; *J.Am. Chem., Soc.* 2001, 123, 8531-8532
- [5] Roger A.Sheldon, Jay K. Kochi; *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, 1981





**- I PARTE -**

**Nuovo processo di ossidazione  
di cicloesanone ad acido adipico con ossigeno:  
studio dell'attività catalitica di poliossometallati  
a struttura Keggin**

# 1

## INTRODUZIONE

L'acido adipico, ovvero l'acido esandioico ( $C_6H_{10}O_4$ ) è il più importante acido dicarbossilico alifatico. Viene sintetizzato su larga scala in grandi quantità e viene utilizzato per la produzione della poliammide di maggior interesse, il Nylon-6,6, uno dei polimeri più comuni per la realizzazione di fibre sintetiche, scoperto agli inizi degli anni 30 da W.H.Carothers di Du Pont.

La produzione di questo polimero si è enormemente sviluppata con il passare degli anni fino ad arrivare ad essere uno dei processi dominanti nell'industria sintetica delle fibre: la produzione di acido adipico è stata e rimane proprio per questa ragione in una posizione di primaria importanza.

L'acido adipico, oltre all'utilizzo come intermedio nella sintesi del Nylon-6,6, trova impiego per la produzione di poliesteri insaturi, resine poliuretatiche e plastificanti.

Attualmente, vengono utilizzati diversi processi per la sintesi di acido adipico, tra i quali, i più importanti sono i seguenti:

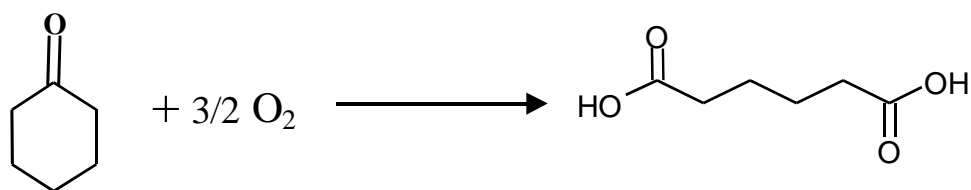
- ossidazione in fase liquida di cicloesano ad una miscela cicloesanone/cicloesanolo (KA-Oil) con aria, seguita da ossidazione della miscela ad acido adipico con eccesso di  $HNO_3$  concentrato;
- idrogenazione di fenolo a cicloesanolo (catalizzatore a base di Ni), seguita da ossidazione dell'alcol con acido nitrico;
- idrogenazione di benzene a cicloesene, seguito dalla idratazione dell'olefina a cicloesanolo, ed ossidazione del cicloesanolo con la consueta tecnologia (processo Asahi).

I problemi legati agli attuali processi industriali sono essenzialmente di due tipi: il primo di tipo ambientale dovuto alla co-formazione di prodotti gassosi di riduzione di  $HNO_3$ , ovvero NO e  $N_2O$ , considerato uno dei maggiori responsabili del consumo di ozono e dell'effetto



serra; il secondo di tipo processuale e di sicurezza legati soprattutto al primo stadio di ossidazione del cicloesano; il processo è infatti estremamente pericoloso, poiché è facile la formazione di miscele gassose infiammabili e la formazione di perossidi organici rende il processo di difficile gestione; in passato si sono verificati diversi incidenti in impianti industriali. La conversione per passaggio è estremamente bassa, e questo causa elevati costi di purificazione e riciclo.

Obiettivo di questa tesi di dottorato è stato lo studio della reattività di eteropolicompsti come catalizzatori nella reazione di ossidazione di cicloesanone ad acido adipico con ossigeno (di seguito riportata), nell'ottica di sviluppo di un nuovo processo che possa sostituire l'attuale che utilizza  $\text{HNO}_3$ .



Questo processo presenta il vantaggio di un minor impatto ambientale, in quanto vengono eliminati completamente sia i prodotti gassosi derivanti dalla riduzione di  $\text{HNO}_3$ , sia i problemi di corrosione dovuti all'utilizzo di acido nitrico, inoltre ha un vantaggio dal punto di vista economico, dato che l'ossigeno (ovvero aria) come reagente ha un costo inferiore all'acido nitrico.

## 2

## ETEROPOLICOMPOSTI

## 2.1 INTRODUZIONE

Gli eteropoliacidi, indicati anche con l'acronimo inglese HPA (*HeteropolyAcid*), appartengono alla classe dei poliossometallati, composti anionici costituiti da decine di atomi di ossigeno e metalli di transizione.

Negli ultimi anni, la ricerca ha rivolto particolare attenzione allo studio di questi sistemi catalitici, per applicazioni che comprendono i più svariati campi come quello biomedicale, quello delle nanotecnologie e quello della catalisi, applicata sia in fase omogenea che eterogenea [1].

In base alla loro composizione chimica i poliossometallati sono suddivisibili in due tipi, isopolianioni ed eteropolianioni, che vengono rappresentati dalle seguenti formule chimiche:

- Isopolianioni:  $[M_mO_y]^{p-}$
- Eteropolianioni:  $[X_xM_mO_y]^{q-}$  (dove  $x \leq m$ )

Dove M è l'atomo *addenda* ed X è l'*eteroatomo*, chiamato anche atomo centrale quando è localizzato al centro del polianione.

Gli eteropoliacidi, ovvero acidi forti costituiti da eteropolianioni e protoni come controazioni, rappresentano un tipo di eteropolicomposti, termine con il quale si è soliti indicare in modo generale un eteropolianione ed i cationi ad esso associati [2].

Negli ultimi anni la ricerca sugli eteropolicomposti si è particolarmente intensificata con lo scopo di studiare a livello teorico ed applicativo la versatilità di questa classe di composti, le potenzialità catalitiche e le strutture, tipicamente caratterizzate da una elevata specificità, dalla loro relativa facilità di sintesi e dalla possibilità di introdurre numerosi elementi droganti. Proprio

quest'ultima caratteristica e la possibilità di variare la natura del catione associato all'eteropolianione, conferiscono a questi composti notevoli proprietà acide ed ossidoriduttive motivando così l'elevato interesse per applicazioni in campo catalitico.

## **2.2 STORIA DEGLI ETEROPOLIOSSOMETALLATI**

I polioossometallati compaiono per la prima volta nella storia della ricerca chimica nel 1826, quando Berzelius scrive a proposito di un composto giallo ottenuto aggiungendo l'ammonio molibdato all'acido fosforico e che ora è conosciuto come ammonio12-molibdofosfato  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . La composizione analitica dell'eteropoliacido fu determinata solamente nel 1862, con la scoperta degli acidi tungsticosilicati e dei loro sali dovuta a Marignac.

I primi tentativi nel cercare di capire la composizione degli eteropolianioni erano basati sulla teoria di Werner, avanzata da Miolati e Pizzighelli, e successivamente sviluppata da Rosenheim. Nel 1929 Pauling, sulla base dei lavori di Rosenheim, notò che il Mo(VI) era coordinato ottaedricamente all'ossigeno ed ipotizzò per il complesso, una struttura 12:1 basata sul riarrangiamento di dodici molibdeni ottaedrici attorno ad un poliedro  $\text{XO}_4$  tetraedrico.

Dopo quattro anni, Keggin, grazie alla comparsa della tecnica di diffrazione a raggi-X, chiarì la struttura dell'eteropoliacido  $(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  e dimostrò che l'anione, così come suggerito dal passato, era costituito da unità ottaedriche  $\text{WO}_6$ . Bradley ed Illingworth confermarono la struttura dell'eteropoliacido nel 1948 e solamente nel 1970 l'interesse per gli eteropolioossometallati si intensificò [3].

## 2.3 STRUTTURE

Gli eteropolicomposti allo stato solido formano cristalli ionici a struttura tridimensionale. Fra i polianioni, unità di base piuttosto voluminose, possono trovare spazio oltre ai controanioni numerose molecole d'acqua di cristallizzazione (fino a 30 molecole per un'unità anionica) o molecole organiche polari come alcoli, chetoni, ammine, solfossidi, etc.

L'acqua di idratazione è facilmente rimovibile tramite riscaldamento a 100-150°C. Il processo di idratazione e disidratazione è accompagnato da una variazione del volume della cella cristallina.

Di seguito viene data una classificazione generale delle strutture, conosciute in letteratura, di eteropolicomposti focalizzando quindi l'attenzione su quelli a struttura Keggin, che fino ad ora hanno trovato le maggiori applicazioni in catalisi e sono oggetto di questo lavoro di tesi.

La struttura cristallina di un eteropolicomposto è regolata da due principi base [4]:

1. Ogni atomo *addenda* M è situato al centro di cavità poliedriche, solitamente ottaedriche, e forma poliedri del tipo  $MO_x$  coordinandosi, attraverso legami  $p\pi-d\pi$ , agli atomi di ossigeno situati ai loro vertici.
2. I poliossometallati caratterizzati da unità ottaedriche  $MO_6$ , non possono avere più di due vertici liberi da atomi di ossigeno.

Per questi composti è possibile distinguere tre strutture cristalline:

- *Struttura primaria*, formata dall'unità molecolare ripetitiva (l'eteropolianione);
- *Struttura secondaria*, l'arrangiamento tridimensionale delle diverse unità, legate a molecole d'acqua, cationi ed altre molecole;
- *Struttura terziaria*.

Gli eteropolianioni possiedono una struttura caratterizzata dal riarrangiamento di poliedri  $\text{MO}_x$ , ossia anioni dell'atomo *addenda* M (dove  $M = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$ , più raramente  $\text{Nb}$  o  $\text{Ta}$ ), attorno ad uno o più poliedri centrali  $\text{XO}_n$ , ossia anioni dell'eteroatomo X (dove  $X = \text{P}, \text{Si}$ , o, in rari casi  $\text{Ge}, \text{As}, \text{Co}$ ) che possono avere simmetria  $T_d$ ,  $O_h$  o  $I_h$  [5].

E' possibile distinguere diverse classi di eteropolianioni in base alla diversa simmetria dell'eteroatomo X nel poliedro centrale [2]:

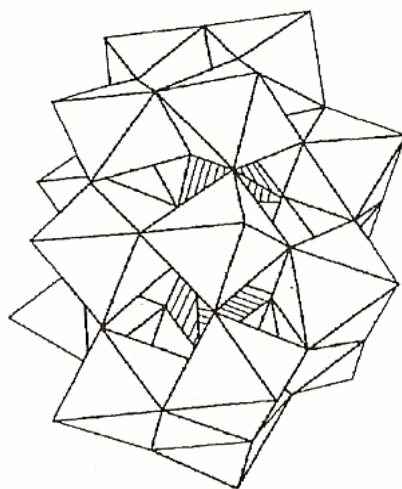
▪ Keggin	$[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-8}$	$(T_d)$
▪ Wells-Dawson	$[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{40}]^{2n-16}$	$(T_d)$
▪ Anderson-Evans	$[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$	$(O_h)$
▪ Dexter - Silverton	$[\text{XM}_{12}\text{O}_{42}]^{n-12}$	$(I_h)$

Con n si indica lo stato di ossidazione dell'eteroatomo X.

### 2.3.1 Struttura Wells-Dawson

I composti a struttura Wells-Dawson, sono ottenuti per dimerizzazione di due gruppi  $\text{XM}_9\text{O}_{34}$  e identificati come “lacunari di Keggin”, dove  $M = \text{Mo}^{6+}$  o  $\text{W}^{6+}$  e  $X = \text{P}^{5+}$  o  $\text{As}^{5+}$ . La struttura dell'isomero  $\alpha$  è riportata in Figura 2.1 [2].

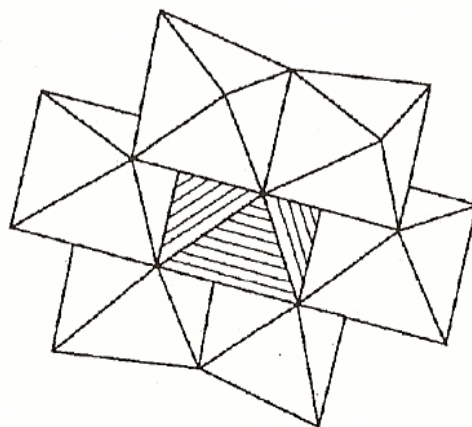
L'isomero  $\beta$  si ottiene attraverso una rotazione di  $60^\circ$  dei due gruppi  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  presenti all'interno della struttura.



**Figura 2.1:** Struttura di tipo Wells-Dawson

### 2.3.2 Struttura Anderson-Evans

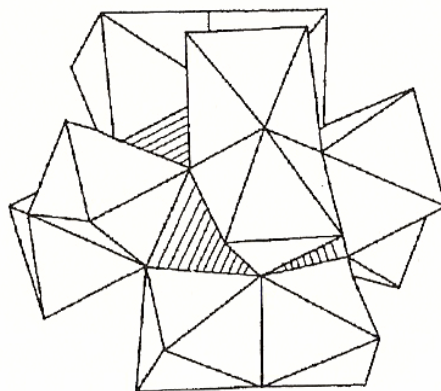
Negli eteropolianioni di Anderson-Evans, 6 ossoanioni  $\text{MO}_6$ , dell'atomo addenda M, si dispongono in modo complanare al poliedro  $\text{XO}_6$  come mostrato in Figura 2.2. Tipicamente, in questi composti l'atomo addenda è  $\text{Mo}^{6+}$  o  $\text{W}^{6+}$  mentre l'eteroatomo X, a simmetria  $\text{O}_h$ , è  $\text{Te}^{6+}$  [2].



**Figura 2.2:** Struttura di tipo Anderson – Evans

### 2.3.3 Struttura Dexter-Silverton

Negli eteropolianioni di Dexter-Silverton, la simmetria tipica dell'ossanione centrale  $\text{XO}_{12}$  è icosaedrica. Nell'eteropolianione  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{42}]^{n-12}$   $\text{M} = \text{Mo(VI)}$  e  $\text{X} = \text{Cerio(IV)}, \text{Uranio (IV)} \text{ o } \text{Torio (IV)}$ . In Figura 2.3 è mostrato come gli ottaedri  $\text{MO}_6$  si dispongono a coppie condividenti tra loro una faccia del poliedro [2].



**Figura 2.3:** Struttura di tipo Dexter-Silverstone

### 2.3.4 Struttura Keggin

Questo tipo di struttura è quella più comunemente adottata da molti poliossometallati, in quanto è la più stabile e la più accessibile.

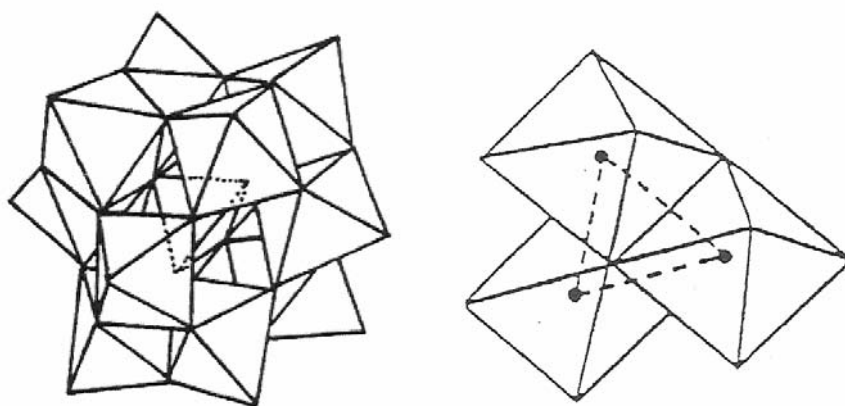
Gli eteropolianioni a struttura Keggin sono rappresentati dalla formula  $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$ , dove X è l'eteroatomo,  $x$  il suo stato di ossidazione e M è l'atomo addenda, solitamente  $Mo^{6+}$  o  $W^{6+}$ .

Si possono distinguere tre strutture, primaria, secondaria e terziaria, che rappresentano i *building blocks* del complesso.

## 2.4 KEGGIN

### 2.4.1 Struttura primaria

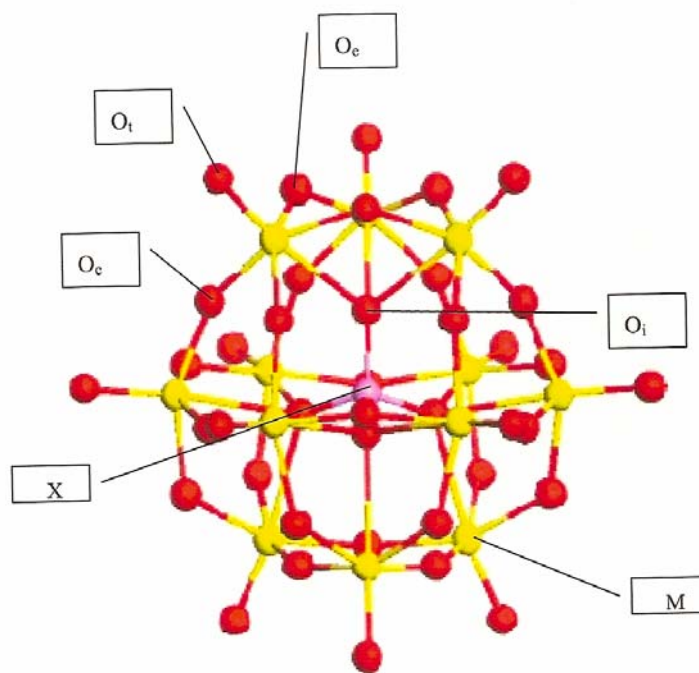
L'unità strutturale di base è costituita da gruppi  $MO_6$ , con un arrangiamento ottaedrico degli ossigeni intorno all'atomo addenda M. A loro volta, 12 di questi ottaedri si dispongono attorno all'etero-ossocanione tetraedrico  $[X_n+O_4]^{(8-n)-}$  posto al centro della struttura organizzandosi in quattro gruppi  $M_3O_{13}$  (Figura 2.4) per condivisione di vertici o spigoli in modo da minimizzare la repulsione elettrostatica.



**Figura 2.4:** Struttura di tipo Keggin (a sx); Rappresentazione delle terne di ottaedri  $M_3O_{13}$

Se si osserva più nel dettaglio la struttura primaria dell'eteropolianione di Keggin (Figura 2.5), si nota come siano presenti quattro diverse tipologie di atomi di ossigeno [1] [6] :

- 4 ossigeni interni ( $O_i$ ): collegano l'eteroatomo alle terne di ottaedri  $M_3O_{13}$ ;
- 12 ossigeni corner-sharing ( $O_c$ ): collegano gli ottaedri che condividono il vertice e non condividono nessun  $O_i$ ;
- 12 ossigeni edge-sharing ( $O_e$ ): collegano gli ottaedri che condividono lo spigolo collegando due addenda che condividono lo stesso  $O_i$ ;
- 12 ossigeni terminali ( $O_t$ ): sono legati ad un solo M con legami parzialmente doppi.



**Figura 2.5:** Rappresentazione dettagliata di un eteropolianione di Keggin e delle varie tipologie di atomi presenti in struttura

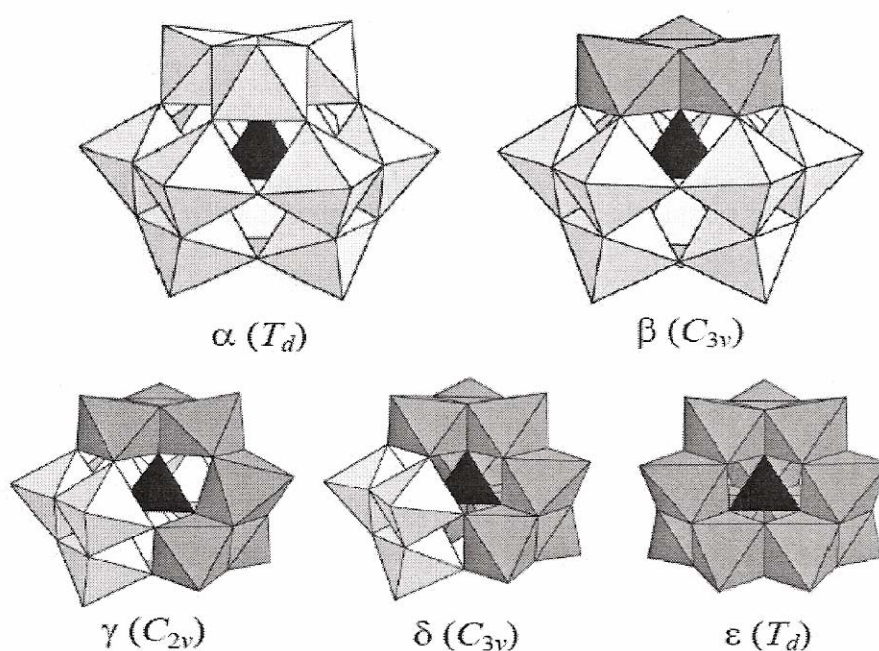
La formazione di doppi legami  $M=O_t$  è evidenziata e giustificata da una distorsione dei singoli ottaedri nei quali ogni atomo addendum risulta più vicino all' $O_t$  corrispondente aumentando così la polarizzazione di quel legame, caratteristica importante per conferire a questi composti la forza acida di Brönsted [7].



La struttura primaria dei Keggin, può essere caratterizzata da:

- Isomerie strutturali e posizionali
- Strutture primarie e vacanti

I Keggin presentano diverse forme di isomeria, tutti riconducibili alla struttura base tramite rotazione di  $60^\circ\text{C}$  di uno o più gruppi  $\text{M}_3\text{O}_{10}$  [2][8]. Ognuno dei quattro gruppi, infatti, può essere sottoposto a a rotazione generando teoricamente cinque diversi isomeri strutturali (Figura 2.6).



**Figura 2.6:** Isomeri possibili della struttura di tipo Keggin e i relativi gruppi di simmetria

Al di là di considerazioni teoriche, solo gli isomeri  $\alpha$  e  $\beta$  rivestono un'importanza a livello pratico. La formazione dell'uno o dell'altro isomero dipende ovviamente dal metodo di sintesi: temperature e ordine di aggiunta dei reagenti contenenti gli *addenda* e l'eteroatomo, giocano un ruolo importante nella stabilizzazione dell'una o dell'altra forma isomerica [8][9].

Nessuno degli altri isomeri è stato isolato; ciò lascia supporre che siano troppo instabili per esistere in soluzione.

In generale, si può formulare una regola empirica secondo la quale maggiore è il numero di spigoli condivisi, minore è la stabilità.

Gli  $\alpha$ -Keggin, in cui gli ottaedri condividono solo i vertici, sono gli isomeri più stabili [9].

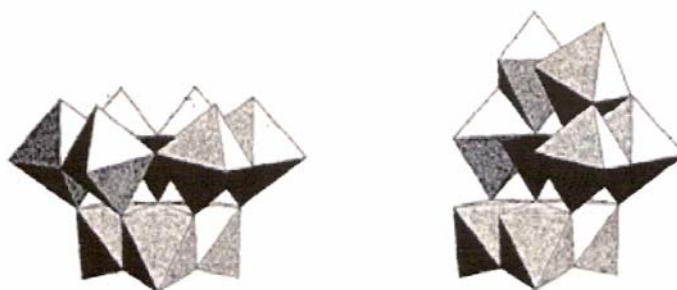
Il secondo tipo di isomeria è detta isomeria posizionale: si presenta quando due diversi tipi di *addenda* sono presenti in struttura dando luogo alla formazione dell'eteropolianione indicato in formula  $\text{XM}_n\text{M}'_{12-n}$  con  $n$  ovviamente maggiore di 1.

In ultimo, è possibile la formazione di strutture primarie vacanti, delle quali ne esistono tre tipologie:

- Monovacante
- Trivacante “tipo A”
- Trivacante “tipo B”

La struttura monovacante, è il risultato della fuoriuscita dalla stessa di un ottaedro  $\text{MO}_6$  mentre le altre sono il risultato della perdita di 3 ottaedri  $\text{MO}_6$  vicinali (Figura 2.7).

Soltanto le strutture trivacanti di “tipo A” sono di particolare interesse in quanti precursori per la formazione di eteropolianioni di Wells-Dawson.



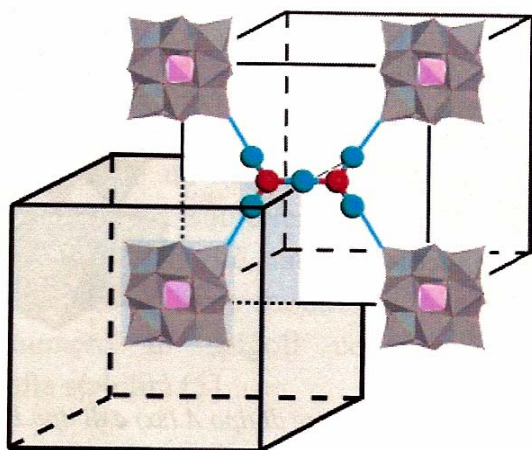
**Figura 2.7:** Struttura trivacante di tipo A (sx) e di tipo B(dx)

### 2.4.2 Struttura secondaria

La struttura secondaria degli eteropolicomposti è costituita da arrangiamenti tridimensionali di polianioni, cationi e acqua di cristallizzazione.

Generalmente gli eteropolianioni sono organizzati in un reticolo cristallino con struttura cubica a corpo centrato come in Figura 2.8, nel quale sono presenti specie chimiche  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+ \equiv [\text{H}_2\text{OHOH}]^+$  che collegano 4 diversi anioni formando legami ad idrogeno con un ossigeno terminale di ogni anione.

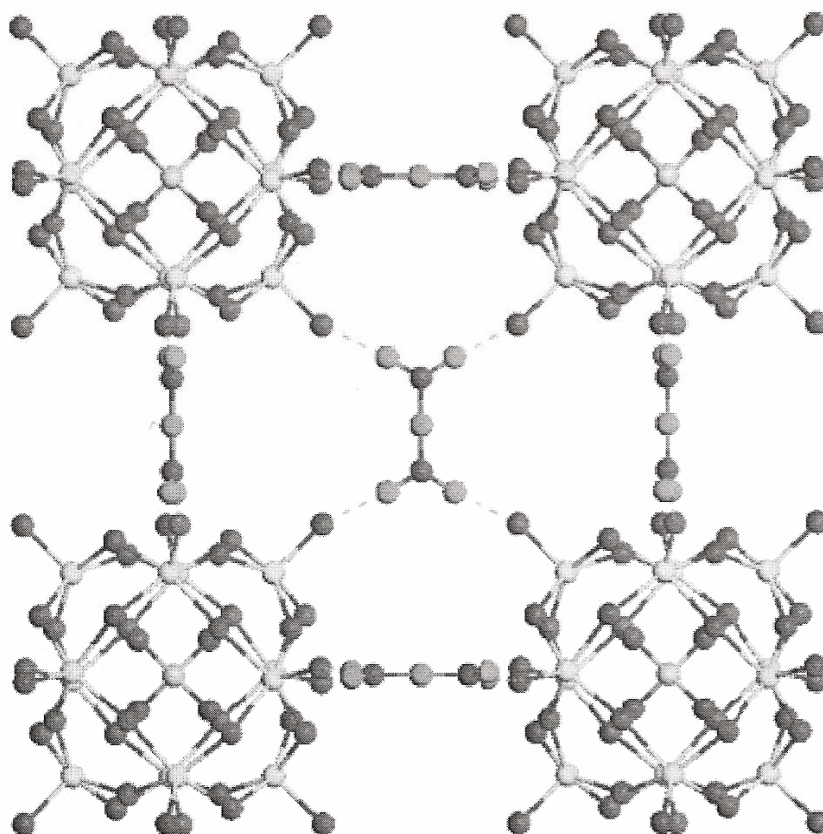
La quantità di acqua di idratazione, modulabile tramite trattamento termico, influenza il grado di solvatazione del protone  $\text{H}^+$  (ad esempio  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ ): la possibilità di variare il contenuto in acqua, influenza quindi la quantità di legami a H presenti nella struttura e le dimensioni del reticolo cristallino [6].



**Figura 2.8:** *Struttura CCC degli HPA. Sono evidenziate le interazioni intercella delle specie  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  [6]*

L'abbondante presenza in struttura di atomi addenda M (tipicamente metalli della prima serie di transizione) al loro massimo stato di ossidazione, quindi in possesso di orbitali d vuoti o solo parzialmente riempiti, permette all'eteropolianione di delocalizzare la carica anionica su un largo numero di atomi creando una sorta di nuvola elettronica paragonabile alla delocalizzazione tipica dei metalli.

Inoltre, poiché gli ossigeni esterni della struttura sono polarizzati verso l'interno, non sono presenti legami ad idrogeno molto forti, perciò la struttura cristallina è abbastanza mobile a differenza degli ossidi di metallo o delle zeoliti [6].



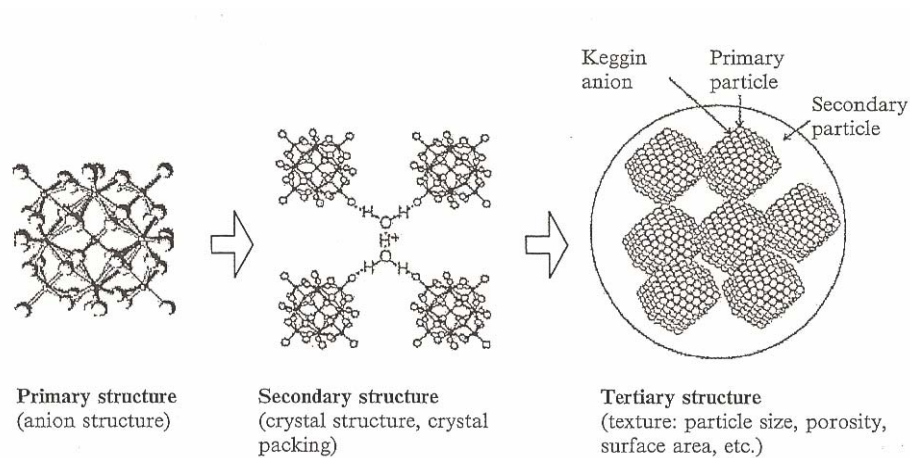
**Figura 2.9:** *interazione delle specie  $H_5O_2^+$  all'interno della unità di cella; nella forma più stabile si stima che tutti gli  $O_t$  siano legati ad una specie  $H_5O_2^+$  [6]*

### 2.4.3 Struttura terziaria

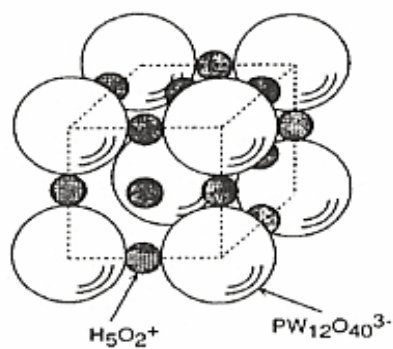
Gli eteropoliacidi allo stato solido, oltre alle due strutture primaria e secondaria definite “classiche”, presentano anche una struttura terziaria proposta recentemente da N. Mizuno e M. Risono (Figura 2.10 e 2.11)

La terza struttura comprende la grandezza delle particelle, la struttura della porosità, la posizione dei protoni intra ed intermolecolare, etc.

La struttura terziaria è molto influente sulla sulla funzione catalitica degli HPA solidi [8] [10].



**Figura 2.10:** *Gerarchia strutturale negli HPA*



**Figura 2.11:** *Struttura terziaria di un HPA*

## 2.5 STRUTTURA IN SOLUZIONE

A causa della polarizzazione, gli Ot stabiliscono legami ad idrogeno molto deboli o inesistenti; perciò le energie di solvatazione degli HPA sono trascurabili ed il raggio idrodinamico di questi polianioni spesso coincide con il loro raggio cristallografico [5].

Gli HPA in forma acida o di sale in soluzione acquosa sono completamente dissociati.

In condizioni di stabilità la struttura in soluzione è pressoché identica a quella allo stato solido, come evidenziato da studi spettroscopici.

La stabilità dipende fortemente dal pH della soluzione e della concentrazione dell'HPA. A bassa concentrazione (inferiore a 0.01 M) la degradazione diventa sempre più probabile.

La stabilità verso l'idrolisi può essere aumentata con un appropriato eteroatomo [2]:  $\text{Si}^{4+} > \text{Ti}^{4+} > \text{P}^{5+} > \text{As}^{5+}$

In solventi organici la stabilità dell'idrolisi aumenta.

Per *mixed-addenda* HPA, anche indicati come HPA-n ( $1 \leq n \leq 3$ ) in cui gli atomi *addenda* M(VI) vengono sostituiti da altrettanti V(V), la stabilità in soluzione diminuisce all'aumentare di n e l'HPA perde unità  $\text{VO}_2^+$  per dare anioni a minore n.

## 2.6 PROPRIETÀ CHIMICO FISICHE

Le proprietà degli HPA sono in buona parte dipendenti dalla loro composizione: variando in sede di sintesi pochi parametri come gli atomi *addenda*, l'eteroatomo ed il controcatone è possibile ottenere proprietà chimico-fisiche ben definite a livello qualitativo e quantitativo. Lo studio di diversi tipi di HPA ha permesso di valutare l'entità di variazione delle proprietà in relazione alla composizione, poiché per ogni variazione di struttura o di composizione è possibile

prevedere gli effetti sulle varie proprietà chimico-fisiche rendendo questi composti particolarmente interessanti per l'utilizzo nella catalisi.

### **2.6.1 Stabilità termica**

Nell'ambito di un uso in catalisi di questi materiali è fondamentale la conoscenza della loro stabilità termica in vista della progettazione del processo (temperatura di esercizio e previsione della disattivazione per sinterizzazione o decomposizione dei catalizzatori) e della rigenerazione del materiale tramite trattamento termico, procedura spesso utilizzata per pulire il catalizzatore dai residui organici rimasti adsorbiti in modo difficilmente reversibile sulla superficie.

Possiamo dire che la stabilità termica è uno dei “punti deboli” degli HPA da un punto di vista catalitico-processistico: infatti alcuni HPA sono moderatamente stabili, entro i 300-350°C [2], ma temperature di questo ordine di grandezza non sempre sono sufficienti a rigenerare il catalizzatore a seconda del processo in cui viene impiegato e del tipo di rifiuto che su di esso si deposita.

La decomposizione termica di un HPA tende a formare una miscela di ossidi metallici attraverso complessi processi multistadio; purtroppo si è visto che l'attività catalitica viene persa irrimediabilmente già ai primi *steps* della decomposizione [2], pertanto i margini operativi di processo diventano dipendenti dalla temperatura di inizio della decomposizione e possono diventare molto stretti, soprattutto tenendo presente la scarsa disponibilità sul mercato ed il costo di questa classe di catalizzatori.

Le temperature di decomposizione dipendono da numerosi parametri [2], fra cui la programmata di temperatura, la quantità di campione, la sua purezza e l'atmosfera circostante, non sempre facili da monitorare nel loro complesso; pertanto la disponibilità di questo tipo di dati è in realtà ridotta a *pools* provenienti da fonti omogenee.

In particolare si deve tener presente che la decomposizione sulla superficie del materiale tende ad iniziare a temperature inferiori rispetto al cuore del campione.

Generalmente, gli eteropoliacidi di tipo Keggin sono i più stabili [2].

In tabella 2.1 sono mostrati i dati relativi alle temperature di decomposizione di alcuni dei più tipici e conosciuti HPA di Keggin a dimostrazione, come già accennato, della dipendenza dalla natura chimica dell'atomo addenda e dell'eteroatomo:

HPA	T decomposizione (°C)	T inizio decomposizione (°C)
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	465	400
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	445	370
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	375	300
$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	350	200

**Tabella 2.1:** Temperatura di decomposizione di alcuni Keggin

I sali degli HPA sono normalmente termodinamicamente più stabili rispetto alla loro forma protonata e l'aumento di stabilità può variare significativamente in funzione della natura del controcatone [9].

Proprio in merito alla natura del controcatone, è stata proposta una suddivisione dei sali degli HPA in due categorie:

- *tipo A:* con cationi di piccoli ioni metallici, come  $\text{Na}^+$
- *tipo B:* con cationi di dimensioni più grandi dei precedenti, come  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NR}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  o  $\text{Cs}^+$ .

I sali di tipo A mostrano un comportamento simile a quello degli acidi per quanto riguarda la disidratazione: questi composti iniziano a rilasciare acqua di cristallizzazione a  $200^\circ\text{C}$  e probabilmente è quella coordinata allo ione metallico. I sali di tipo B sono meno idratati ed inoltre eliminano l'acqua a temperature più basse senza modificare la struttura. Anche la stabilità termica è diversa fra i due gruppi: i sali di tipo B sono meno idrati ed eliminano l'acqua a temperature più basse



senza modificare la struttura. Inoltre sono stabili fino a temperature molto elevate a differenza di quelli di tipo A che decompongono a temperature inferiore.

Infine, un ulteriore aspetto che influenza positivamente la stabilità termica degli HPA, è l'eventuale presenza in struttura di alcuni atomi addenda cosiddetti sostituzionali.

La presenza ad esempio di  $V^{5+}$ , al posto di  $Mo^{6+}$  o  $W^{6+}$  aumenta la stabilità della struttura anche se con un limite massimo di sostituzione: la temperatura di decomposizione di eteropolicomposti con più di due atomi di vanadio per ogni unità di eteropolianione, diminuisce nettamente ed il vanadio esce dalla struttura già sopra i 200°C, con la conseguente degradazione del complesso nei rispettivi ossidi  $MoO_3$  e  $V_2O_5$  [10].

### **2.6.2 Solubilità**

La solubilità di un HPA è un parametro relativamente controllabile e quindi riveste una grande importanza in vista di un suo utilizzo in catalisi. Le energie in gioco nel processo di solvatazione di eteropolicomposti, così come di un qualsiasi solido ionico, sono le seguenti:

- energia di reticolo
- energia di solvatazione dell'anione
- energia di solvatazione del catione

Essendo le prime due molto basse [5], la solubilità di un qualsiasi eteropolicomposto, e conseguentemente anche di un Keggin, dipende largamente dall'energia di solvatazione del controcatione.

Gli eteropoliacidi presentano un'elevata solubilità in solventi polari come acqua, alcoli, chetoni, eteri ed esteri. Sono insolubili in solventi non polari come gli idrocarburi.

In particolar modo, gli HPA protonati o con cationi metallici di piccole dimensioni, possiedono una elevatissima solubilità in acqua e in solventi polari, mentre gli HPA, con cationi metallici di dimensioni

più grandi ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) risultano parzialmente solubili o totalmente insolubili in acqua.

La sostituzione stechiometrica dei protoni con altri cationi è raramente attuabile e rimangono in struttura protoni residuali, al momento ritenuti responsabili dell'attività acida riscontrata nei sali di HPA [11].

### 2.6.3 Proprietà acide

Gli HPA di Keggin, come del resto la grande maggioranza degli eteropolicomposti conosciuti, dimostrano capacità acide di Brønsted elevatissime, grazie all'elevata delocalizzazione della carica elettronica sull'eteropolianione da parte dei numerosi atomi addenda presenti in struttura ricchi di orbitali *d* vuoti o solo parzialmente riempiti.

Gli eteropoliacidi sono acidi forti e sono pertanto completamente dissociati in soluzione acquosa, mentre nei solventi organici sono parzialmente dissociati [12].

In soluzione, le proprietà acide degli eteropoliacidi sono determinate in termini di costante di dissociazione e acidità di Hammet [2].

La composizione chimica degli HPA di Keggin non interviene in maniera importante nel variare la forza acida di questi composti, anche se nella serie degli acidi di Keggin, l'acido tungstico è più forte di quello molibdato. Inoltre, l'acidità di questi composti, varia al variare del numero di atomi di V sostituzionali presenti in struttura. A titolo di esempio in Tabella 2.2 sono riportati i valori di  $\text{pK}_i$  per i più comuni fosfomolibdati di Keggin, che confermano quanto appena detto, mostrando un aumento, seppur minimo, della costante di dissociazione al variare del numero di atomi di V  $^{5+}$  in struttura [2].

HPA	$\text{pK}_1$	$\text{pK}_2$	$\text{pK}_3$	$\text{pK}_4$	$\text{pK}_5$	$\text{pK}_6$
$\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$	-	-	-	\	\	\
$\text{H}_4[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$	-	-	-	-	\	\
$\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$	-	-	-	1.2	2.1	\
$\text{H}_6[\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]$	-	-	-	1.3	1.6	2.0

**Tabella 2.2:** Costanti di dissociazione di HPA in  $\text{H}_2\text{O}$  a  $20^\circ\text{C}$

In generale la loro acidità rimane comunque maggiore di quella dell'acido corrispondente dell'eteroatomo e dei più comuni acidi utilizzati in catalisi quali ad esempio le zeoliti [13].

In solventi organici polari, gli HPA di Keggin, mantengono, seppur in misura minore, un'elevata forza acida e una leggera dipendenza dalla composizione chimica soprattutto per quanto riguarda l'inserimento di atomi di vanadio. In tabella 2.3 sono riportati i valori della prima costante di dissociazione per alcuni Keggin misurate in due differenti solventi organici polari [3].

	<i>Acetone</i>	<i>Acido Acetico</i>
<i>HPA</i>	$K_1$	$K_1$
$H_3[PW_{12}O_{40}]$	1.6	4.8
$H_3[PMo_{12}O_{40}]$	2.0	4.7
$H_3[PMo_{11}VO_{40}]$	2.1	4.7
$H_4[SiW_{12}O_{40}]$	2.0	5.0
$H_3[SiMo_{12}O_{40}]$	2.1	4.8

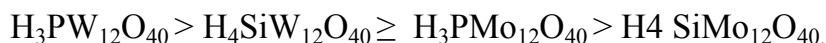
**Tabella 2.3:** Costanti di dissociazione di HPA misurate in solv. org. a 25°C

Per quanto riguarda le proprietà acide allo stato solido, questi composti mostrano ovviamente una elevata acidità di Brønsted che però, a differenza di quanto avviene in soluzione, dipende dalla quantità di acqua di cristallizzazione presente in struttura. Gli HPA di Keggin allo stato solido, presentano diverse tipologie di protoni come ad esempio  $H_5O_2^+$ ,  $H_3O^+$  ed  $H^+$  che ovviamente possiedono una mobilità ed un'acidità differente [2].

Gli eteropoliacidi come  $H_3PMo_{12}O_{40}$  e  $H_3PW_{12}O_{40}$  sono forti acidi di Brønsted e la loro forza acida è maggiore di quella del convenzionale solido acido  $SiO_2-Al_2O_3$ . Le proprietà acide di questi solidi vengono determinate sperimentalmente attraverso tecniche di desorbimento termico con molecole basiche come la piridina o  $NH_3$ .

Prove sperimentali hanno dimostrato che la piridina adsorbita su  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  viene desorbita a 573K, mentre a questa stessa temperatura la piridina rimane ancora adsorbita sull'eteropoliacido  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , segno evidente di una sua maggiore acidità [12].

Il trend di acidità per gli HPA allo stato solido è il seguente:



Questa scala di acidità è stata calcolata attraverso un desorbimento a temperatura programmata di  $\text{NH}_3$  [2].

Inoltre gli HPA, rispetto agli altri catalizzatori solidi acidi, possono essere designati i catalizzatori ideali per la “green chemistry”, in termini di corrosione, di sicurezza, produzione di sottoprodotti e contaminazione del prodotto. Il sale acido di Cs dell'HPA ad esempio, mostra un'eccellente performance in molti solventi organici grazie alla sua elevata acidità superficiale ed inoltre, per la sua parziale natura idrofobica, è considerato un catalizzatore *water-tolerant*, rispetto agli altri catalizzatori solidi acidi, che in acqua hanno un'attività catalitica ridotta [14].

#### 2.6.4 Proprietà redox

I poliossometallati di Keggin presentano un amplissimo spettro di reattività redox, soggetto a molti studi e tentativi di ottimizzazione.

Secondo Pope, i poliossometallati, in base alle loro proprietà redox, possono essere divisi in due gruppi in base al numero di  $\text{O}_t$  legati a ciascun addendum [2]:

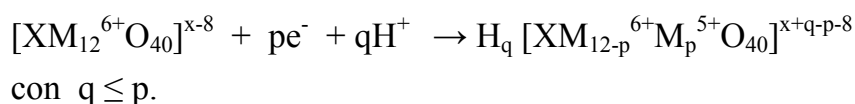
- mono-oxo (tipo I): hanno un atomo di ossigeno terminale per ciascun addendum ( $\text{M}=\text{O}$ );
- cis-dioxo (tipo II): hanno due atomi di ossigeno terminali in posizione *cis* per ogni addendum.

Secondo questa classificazione i Keggin appartengono al tipo I.

Per i composti di tipo I, l'orbitale a più bassa energia non occupato (LUMO), è un orbitale di non-legame, mentre per i composti di tipo II, il LUMO è un orbitale di antilegame. Di conseguenza, i poliossometallati di tipo I sono ridotti più facilmente e la loro riduzione è reversibile. Contrariamente, i poliossometallati di tipo II sono ridotti con maggiore difficoltà e il processo di riduzione è irreversibile. Per queste ragioni, solo gli eteropolicomposti di tipo I, hanno trovato una larga applicazione in catalisi ossidativa.

Lo studio redox degli HPA di Keggin ha mostrato come la loro riduzione sia molto veloce e spesso reversibile. Praticando una riduzione controllata si è visto che questi composti possono accettare un notevole numero di elettroni portando alla formazione di specie a valenza mista che mantengono la medesima struttura del polianione non ridotto ed hanno una colorazione blu la cui intensità dipende dal grado di riduzione ed è dovuta a forti bande d-d le cui frequenze cadono nello spettro del visibile [2]. Per questo motivo gli HPA in forma ridotta sono spesso indicati con il termine di *HPA blues*.

Formazione della specie a valenza mista:



Il valore del potenziale di riduzione di questi composti (interessante in catalisi per utilizzi in ossidazione selettiva) dipende dalla composizione chimica ed in particolare dalla natura dell'atomo addenda e ancora una volta dal numero di atomi di V(V) inseriti in struttura, come mostrato in Tabella 2.4.

Sistema redox	Elettroni scambiati	E°(V)
$PW_{11}V^V / PW_{11}V^{IV}$	1	0.78
$PMo_{11}V^V / PMo_{11}V^{IV}$	1	0.68
$PMo_{10}V_2^V / PMo_{10}V_2^{IV}$	2	0.71
$PMo_9V_3^V / PMo_9V_3^{IV}$	3	0.71
$PW_{12}^{VI} / PW_9W_3^V$	3	0.45
$PMo_{12}^{VI} / PMo_9Mo_3^V$	3	0.65

**Tabella 2.4:** Potenziali di ossidazione di eteropolianioni di tipo Keggin [2]

Il sistema redox più promettente, osservando i dati in tabella, sembrerebbe essere quello fosfotungstico con un atomo di vanadio: in pratica invece, la lenta riossidazione di tale composto ha lasciato ampio spazio allo studio del sistema  $[PMo_{12-n}V_nO_{40}]^{3+n}$ .

Il fosfovanadato infatti, oltre a possedere un potenziale di riduzione abbastanza elevato, viene riossidato molto facilmente in soluzione, dall'ossigeno o dall'aria. Queste caratteristiche fanno di questo composto, un ottimo catalizzatore per le reazioni di ossidazione catalitica [2].

## 2.7 APPLICAZIONI IN CATALISI

Data l'intrinseca multifunzionalità degli HPA è possibile un loro utilizzo in catalisi acida, di ossidazione selettiva o anche di quei casi in cui sono richieste entrambe le capacità [15].

L'applicazione in *catalisi acida* di HPA di Keggin, è stata studiata sia per reazioni in sistemi omogenei che sistemi eterogenei.

L'utilizzo commerciale dei Keggin in catalisi acida omogenea, nonostante l'elevata forza acida, è limitato ancora a pochi processi (quali l'idratazione di propene, n-butene ed isobutene) a causa degli enormi problemi di separazione del catalizzatore dal sistema-prodotti.

L'applicazione di questi catalizzatori in sistemi eterogenei, risulta essere sicuramente la migliore soluzione in quanto permette, utilizzando i sali o supportando l'HPA stesso, di modulare il numero di protoni abbassando l'acidità o modulare la porosità e area superficiale al fine di ottenere le condizioni ottimali al proprio processo [1].

L'applicazione di HPA di Keggin come detto, interessa anche il campo delle reazioni di ossidazione sia per processi in fase gas che per quelli in fase liquida.

Qui di seguito, l'attenzione verrà focalizzata sulle proprietà che questi catalizzatori possiedono in catalisi di ossidazione selettiva in fase liquida, sia eterogenea che omogenea; quest'ultima oggetto di studio in questo lavoro di tesi.

### **2.7.1 Catalisi redox eterogenea**

Reazioni di ossidazione con catalisi eterogenea possono venire condotte in fase liquida sia con HPA supportati sia con HPA allo stato solido resi insolubili nell'ambiente di reazione accoppiandoli ad un opportuno controcatone.

In generale catalizzatori supportati (generalmente su carbone attivo) presentano attività maggiori rispetto agli HPA tal quali: questo aumento è probabilmente dovuto all'aumento di area superficiale dato dalla supportazione e dall'aumento puntuale di concentrazione di substrato ed ossidante dato dal loro assorbimento sul carbone in prossimità del catalizzatore [2].

Misono ed altri [10] hanno elaborato una classificazione per le reazioni di catalisi eterogenea con HPA distinguendo tre diversi tipi di svolgimento della reazione:

- *Di superficie*: la reazione avviene sulla superficie dell'HPA
- *Fase pseudo-liquida* (Tipo bulk-I): il substrato (polare) viene adsorbito nel catalizzatore; in questo modo il solido si comporta in modo paragonabile ad una soluzione molto concentrata, in cui tutti i siti attivi del catalizzatore possono

interagire con il substrato in virtù della distanza estremamente ridotta fra le specie chimiche.

- *Tipo bulk-II:* le reazioni avvengono alla superficie del catalizzatore, ma si ipotizza che nel bulk ci sia una diffusione di elettroni e protoni che assiste al processo redox.

Per ciascun tipo di reazione si ottengono selettività nettamente diverse in quanto le condizioni di reazione sono differenti.

Le selettività che si ottengono con i tre diversi tipi di reazione Si è evitato di definire questa catalogazione come basata sui meccanismi di reazione proprio perché lo stato degli HPA in soluzione è estremamente complesso e legato ad una serie di equilibri pH-dipendenti in gran parte sconosciuti.

Il processo catalitico complessivo è ancora rappresentabile schematicamente con i due *steps* di reazione visti per le reazioni in catalisi omogenea; tuttavia non si conoscono le specie attive realmente coinvolte negli *steps* e quale sia il meccanismo realmente seguito.

In particolare nei primi steps si pensa che le specie attive possano essere le unità polianioniche e cationi monomerici  $\text{VO}^{2+}$  derivanti dalla dissociazione dell'HPA originario. In particolare il secondo tipo di specie attiva è predominante in processi con HPA-n ad elevato n.

### 2.7.2 Catalisi redox omogenea

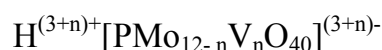
L'ossidazione in fase liquida di substrati organici catalizzati da poliossometallati avviene in sistemi omogenei o bifasici, dove l'ossigeno, il perossido di idrogeno o gli alchil perossidi, sono i principali ossidanti.

Contrariamente alla catalisi acida, in cui si utilizza in particolar modo un catalizzatore HPA di tipo Keggin, nelle ossidazioni in fase liquida, possono essere impiegati una larga varietà di eteropolianioni contenenti metalli *addenda* di diverso tipo.



Il comportamento dei poliossometallati in soluzione è influenzato da una serie di equilibri pH dipendenti, che interessano una larga varietà di polianioni e di specie metalliche mononucleari. Il più delle volte, tali equilibri sono sconosciuti e pertanto risulta difficile avanzare un meccanismo di reazione per questi composti [11].

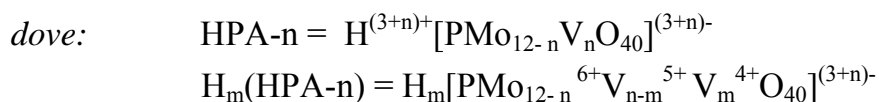
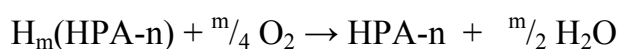
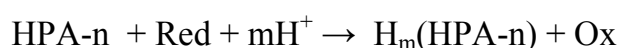
Diverse *reviews* sono state pubblicate sulle reazioni di ossidazione in fase liquida catalizzate da poliossometallati [7][8][9][12][16][17][18][19]: la maggior parte fanno riferimento all'utilizzo di un catalizzatore HPA di tipo Keggin, avente la seguente formula:



(generalmente si usano composti con n variabile da 2 a 6).

Se l'ossidante scelto è l'ossigeno, i sistemi catalitici HPA-n sono in grado di reagire con O<sub>2</sub> come un sistema redox facilmente reversibile sotto condizioni blande.

Generalmente, in fase acquosa, la riduzione di un HPA-n [20] viene accompagnata dalla sua protonazione per compensare la carica del polianione e avviene attraverso un meccanismo redox a due stadi, di seguito proposto:



Questo meccanismo include l'ossidazione stechiometrica del substrato Red, che si ossida (Ox) trasferendo m-elettroni all'HPA-n. L'HPA-n acquista m-elettroni dal substrato e si riduce nella forma H<sub>m</sub>(HPA-n); successivamente viene riossidato dall'ossigeno a HPA-n.

I due *steps* coinvolgono la trasformazione reversibile del vanadio dal suo stato di massima ossidazione a stadi inferiori (ad esempio  $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ ). Questa trasformazione è responsabile delle proprietà redox degli eteropoliacidi, pertanto la presenza di vanadio in struttura risulta essenziale [2][11][15][21].

L'intero ciclo redox può essere condotto nel medesimo apparato di processo oppure sviluppando il primo ed il secondo step in due diversi reattori: questo secondo caso permette di evitare il contatto diretto fra il substrato organico e l'ossidante, situazione preferibile per motivi di sicurezza ma non sempre applicabile per motivi economici o di gestione di processo.

Esaminando i potenziali di riduzione, le due reazioni mostrate nel meccanismo possono avere luogo solo se:

$$E(\text{red}) \leq E(\text{HPA-n}) \leq E(\text{O}_2)$$

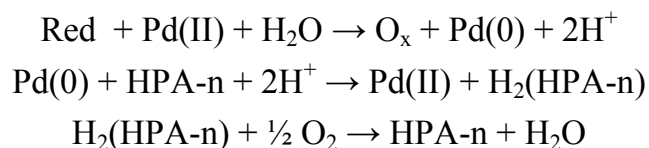
Il potenziale di riduzione  $E(\text{HPA-n})$  è circa 0.7 V contro SHE a pH 1 [2] ed il potenziale standard di riduzione  $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  è 1.23 V (25°C, 1 atm).

Come già mostrato in tabella 2.4 il potenziale redox di questi catalizzatori dipende dalla composizione chimica ed in particolare dalla presenza di vanadio in struttura, dalla natura dell'eteroatomo e dell'atomo addenda, giustificando la scelta degli HPA-n per questo tipo di catalisi.

Tipicamente i substrati ossidati da HPA-n in fase liquida, possono essere alcani a catena media o corta, olefine, aromatici e composti ossigenati (fenoli, chetoni, aldeidi, etc.) i quali in genere sono ossidati con buone selettività in condizioni relativamente blande.

Allo stesso modo si possono condurre ossidazioni di composti solforati ( $\text{H}_2\text{S}$  a S, tioeteri a solfossidi e quindi a solfori); tali reazioni rappresentano oggi una potenziale alternativa per la desolforazione spinta dei gasoli rispetto alla HDS.

Gli HPA possono anche agire in sistemi *bi* o *multi-componente*: significativo il caso del processo Waker condotto utilizzando HPA in luogo di  $\text{CuCl}_2$  [11]:



In questo caso è possibile lavorare in un ambiente con ioni  $\text{Cl}^-$  a concentrazione molto minore rispetto al processo classico, diminuendo così le reazioni di clorurazione parassite (aumento di selettività) e la necessità di smaltire grossi correnti di  $\text{HCl}$ .

Utilizzando come agente ossidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ , il meccanismo ipotizzato prevede la formazione da parte degli HPA di perossopoliossometallati, specie attive del processo. In tal caso non sempre la stabilità della specie attiva può essere garantita nel corso della reazione, molti HPA infatti non danno perosso complessi sufficientemente stabili da poter fungere da catalizzatori.

Infine, esistono studi riguardanti l'applicazione di sistemi di ossidazione in fase liquidi *bifasici*. In tal caso, substrato e ossidante si trovano in due fasi diverse, fra loro immiscibili: il grande vantaggio di questi sistemi è quello di combinare la reazione e la separazione dei prodotti in un'unica unità, semplificando le operazioni di recupero del catalizzatore e purificazione dei prodotti.

## Bibliografia

- [1] Neumann R., "Polyoxometalate Complexes in Organic Oxidation Chemistry", in *Progress in inorganic chemistry*, Vol. 47, Wiley & sons, 1998.
- [2] Kozhevnikov I.V., "Catalysis by Polioxometalates", Wiley & Sons, 2002
- [3] J. L. Bonardet et al.; "Microporous Metal-Oxygen Cluster Compound ( Heteropoly Oxometalates)", capitolo 15
- [4] Michael T. Pope and A. Muller; *Angew. Chem. Ed. Engl*, 30 (1991) 34-48
- [5] Baker L.C.W., Glick D., " Present general status of understanding of heteropolyelectrolytes and a tracing of some mayor highlights in the history of their elucidation", *Chem.Rev.*, 1998, 3-49
- [6] Janick M.J., Davis R.J., Neurock M., *J.Phys. Chem.B*, 2004, 108, 12292-12300
- [7] Kozhevnikov I.V., Matveev K.I., *Appl. Catal.*, 5 (1983), 135-150
- [8] Okuhara T., Mizuno N., Risono M., *Adv.Catal.*, 1996, 41,113
- [9] Jansen R.J.J., van Valduizev H.M., Schwegler M.A., van Bekkum H., "Recent (1987-1993) developments in heteropolyacid catalysis in acid catalyzed reactions and oxidation catalysis", *Recueil des Travaux des Pays-Bas*, 113/03, March 1994, 116-133
- [10] Mizuno N., Misono M., " Heterogeneous Catalysis", *Chem. Rev.*, 1998, 98, 199-217

- [11] Kozhevnikov I.V.; *Chem. Rev*, 1998, 98, 171-198
- [12] Thomas J.M and Zamaraev K.I; *Perspectives in Catalysis*; Blackwell, London, 1992; 431.
- [13] Pope, M.T., “*Heteropoly and isopoly Oxometalates*”, Springer, Berlin, 1983
- [14] Misono M., “Acid catalyst for clean production”, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC*, Chemistry 3 (2000) 471-475
- [15] Centi.G., Cavani F., Trifirò F., *Selective Oxidation by Heterogeneous catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001, New York
- [16] Kozhevnikov I.V; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1995, 37, 311
- [17] Hill, C.L.; Prosser-McCartha, C. M. *Coord. Chem. Rev.* 1995, 143, 407
- [18] Mizuno N.; Misono M.; *J. Mol. Catal. A* 1990, 64, 1
- [19] Brégeault J.M.; *Catalyse Homogène par les Complexes des Metaux de Transition*; Masson, Paris, 1992
- [20] I.V. Kozhevnikov, Yu. V. Burov, K.I. Matveev ; *Mechanism of the oxidation of 12-molybdovanadophosphate blues by oxigen in aqueus solution*; Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Academy of Science of the USSR, N11, 1981, 2428-2435
- [21] Brégeault J.M et all.; *J. J. Mol. Cata. A: Chemical*, 250 (2006)177-189

## 3

**ACIDO ADIPICO****3.1 PROPRIETA'**

L'acido adipico, ovvero l'acido esandioico, è il più importante acido dicarbossilico alifatico. Viene sintetizzato su larga scala in grandi quantità e viene utilizzato per la produzione della poliammide più importante, il Nylon-6,6, uno dei polimeri più comuni per la realizzazione di fibre sintetiche, scoperto agli inizi degli anni '30 da W.H.Carothers di Du Pont [1].

La produzione di questo polimero si è enormemente sviluppata con il passare degli anni fino ad arrivare ad essere uno dei processi dominanti nell'industria sintetica delle fibre: la produzione di acido adipico è stata e rimane proprio per questa ragione in una posizione di primaria importanza.

L'acido adipico a temperatura e pressione ambiente è un composto cristallino bianco e inodore, molto solubile in solventi polari quali metanolo, etanolo, acqua ed acetone mentre è praticamente insolubile in solventi apolari come cicloesano e benzene.

La solubilità in acqua aumenta rapidamente con la temperatura come mostrato in tabella 3.1:

T (°C)	15	40	60	80	100
Ac.Adipico (gAA/gH <sub>2</sub> O)	1.42	4.5	18.2	73	290

**Tabella 3.1:** solubilità dell'Acido adipico in 100g di H<sub>2</sub>O [1]

Il pH misurato a 25°C per diverse soluzioni acquose dell'acido, varia da 3.2 per una soluzione allo 0.1%  $m/m$  a 2.7 per una soluzione satura, questo a causa della relativamente elevata forza ionica dei due gruppi

acidi che, a 25°C, presentano valori di costanti di dissociazione pari a  $K_1 = 4.6 \cdot 10^{-5}$  e  $K_2 = 3.6 \cdot 10^{-6}$ .

L'acido adipico è stabile all'aria in circostanze normali, ma il riscaldamento del materiale fuso porta ad una parziale decarbossilazione con formazione del ciclopentanone, se si alza la temperatura fino a 230-250°C circa.

Rispetto agli acidi di carbossilici inferiori, glutarico e succinico, la tendenza a perdere H<sub>2</sub>O per formare anidride cicliche, è sicuramente inferiore.

L'adipico è inoltre abbastanza stabile in presenza di molti agenti ossidanti; tuttavia a temperature maggiori di 180°C, la presenza di acido nitrico porta alla combustione dell'acido adipico con produzione di CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> e N<sub>2</sub>O [1].

### **3.2 I PROCESSI INDUSTRIALI**

La produzione mondiale di acido adipico è pari a circa  $2.3 \cdot 10^6$  tonnellate all'anno; oltre all'utilizzo come intermedio nella produzione di Nylon-6,6 viene usato per la produzione di poliesteri insaturi, resine poliuretatiche e plastificanti.

Attualmente l'acido adipico è sintetizzato a partire da cicloesano per il 95% della produzione totale o da fenolo per il rimanente 5%.

Entrambi i processi sono caratterizzati da due steps:

- il primo step, consiste nella trasformazione del substrato (fenolo, cicloesano o cicloesene) per ottenere cicloesanone, cicloesanolo o una miscela dei due (Ka-oil);
- il secondo step, consiste invece nell'ossidazione di cicloesanone e/o cicloesanolo al prodotto desiderato.

I processi attualmente utilizzati si differenziano quindi per il primo step di reazione che può essere attuato nei seguenti modi [1][2][3]:

- Ossidazione di cicloesano
- Idrogenazione di fenolo

- Idratazione di cicloesene
- Deidrogenazione di cicloesanolo

Invista, Solutia, Rhodia, BASF, Asahi, PetroChine e Shenma Group sono i leader mondiali nella produzione di acido adipico.

Il processo che riveste una maggiore importanza a livello industriale è l'ossidazione in fase liquida del cicloesano con aria per dare una miscela di cicloesanolo e cicloesanone, ossidati successivamente ad acido adipico con l'aggiunta di acido nitrico.

Pochi sono i casi in cui la produzione di cicloesanolo o cicloesanone è ottenuta per mezzo della idrogenazione catalitica del fenolo [4].

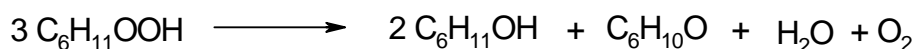
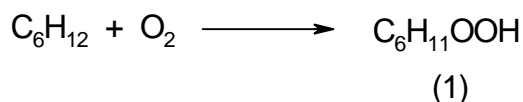
### 3.2.1 Primo step di reazione

#### 3.2.1.1 *Ossidazione di cicloesano*

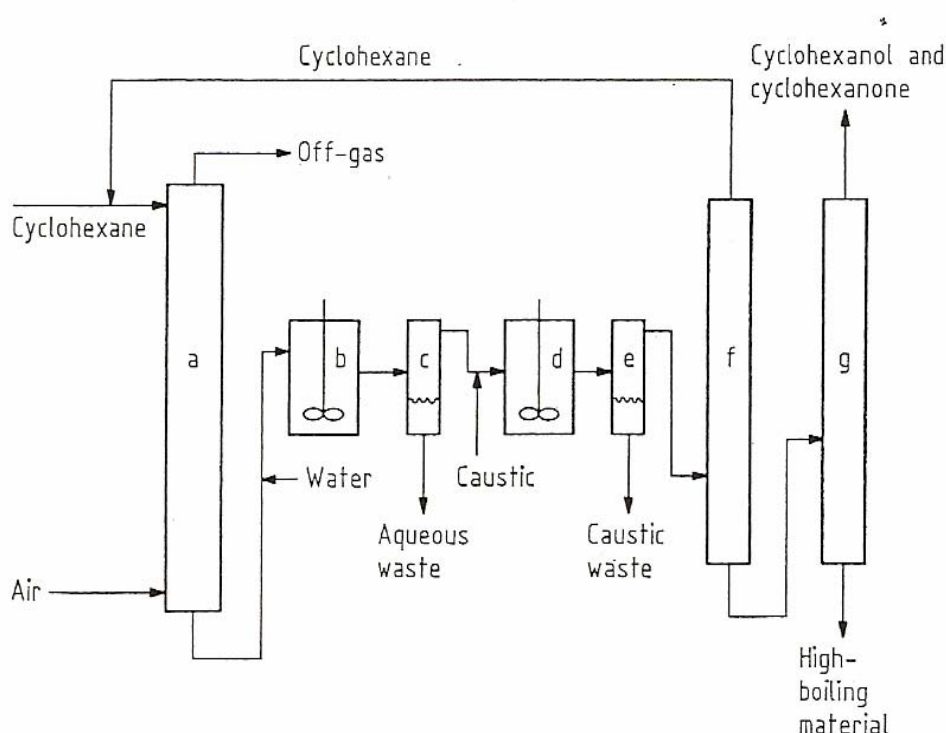
L'ossidazione con aria in fase liquida del cicloesano è stata sviluppata nel 1940. Il 98% della produzione totale di acido adipico negli USA ed il 94% di quella Europea è ottenuta da cicloesano. Lo step iniziale dell'ossidazione del cicloesano può essere condotto in due modi diversi [4]:

1. Utilizzando un catalizzatore solubile a base di cobalto (processo tradizionale);
  2. Utilizzando acido borico (processo Halcon, IFP e Stamicarbon technology)
- 
1. L'ossidazione con un catalizzatore solubile a base di cobalto è effettuata in una serie di autoclavi a 140-180°C sotto elevate pressioni (Figura 3.1). Il prodotto inizialmente formato, il cicloesilidroperossido (1), è convertito dallo stesso catalizzatore omogeneo a cicloesanolo e cicloesanone [3]:





Il rapporto cicloesanol:cicloesanone può essere modulato con sufficiente accuratezza in un range di valori che varia tra 0.8 e 5 a seconda del catalizzatore utilizzato.



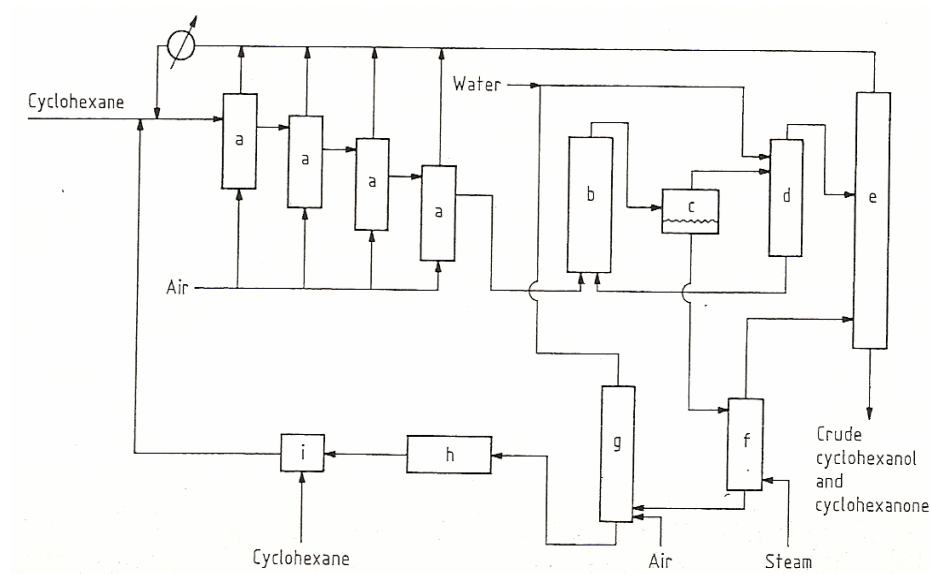
**Figura 3.1:** flow-sheet di un impianto di ossidazione in fase liquida di cicloesano con aria per la produzione di KA-oil [3]

L'ossidazione e la deperossidazione condotta in aria con catalizzatori a base di cobalto permette di ottenere un rapporto cicloesanol:cicloesanone di circa 3/1 se si aggiunge Cr(III) nel reattore di ossidazione (a): il cromo infatti sembra promuovere la disidratazione del perossido cicloesilico a cicloesanone, abbassando il rapporto cicloesanol:cicloesanone.

Poiché grandi quantità del perossido (1) rimangono nella corrente in uscita dal reattore di ossidazione (a), è possibile prevedere un lavaggio

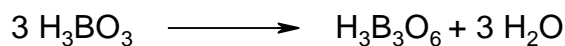
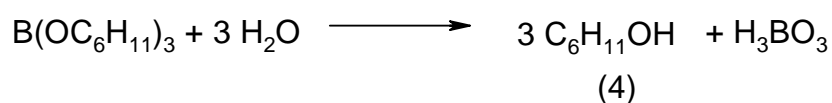
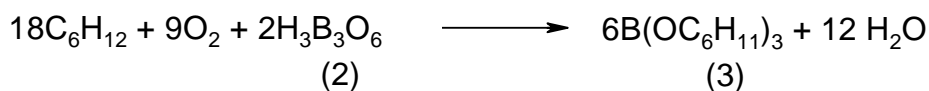
con acqua della corrente (per recuperare il catalizzatore) seguita da un lavaggio con una soluzione caustica in (d) al fine di decomporre perossido a favore della produzione di ketone ed alcol, modulando così il rapporto della miscela Ka-oil [3].

1. Nel 1950, gruppi mondiali come la Halcon, misero a punto un processo che prevedeva l'aggiunta dell'acido metaborico anidro (2) nel primo dei quattro reattori in serie di ossidazione (a) (Figura 3.2).



**Figura 3.2:** Flow-sheet dell'impianto di ossidazione del cicloesano modificato con acido borico. a) Reattore di ossidazione; b) reattore di idrolisi; c) Decantare; d) Colonna di Estrazione; e) distillazione cicloesano; f) distillazione ecicloesanolo-cicloesanone; g) reattore di ossidazione acido borico; h) reattore di deidrogenazione; i) vasca di raccolta acido borico [3]

La formazione dell'estere borato del cicloesanolo (3) avviene presumibilmente attraverso la formazione dell'intermedio perossiborato. Successivamente l'estere (3) viene idrolizzato a cicloesanolo e acido borico (4). L'acido borico è disidratato ad acido metaborico anidro (2) ed è riciclato al reattore di ossidazione.

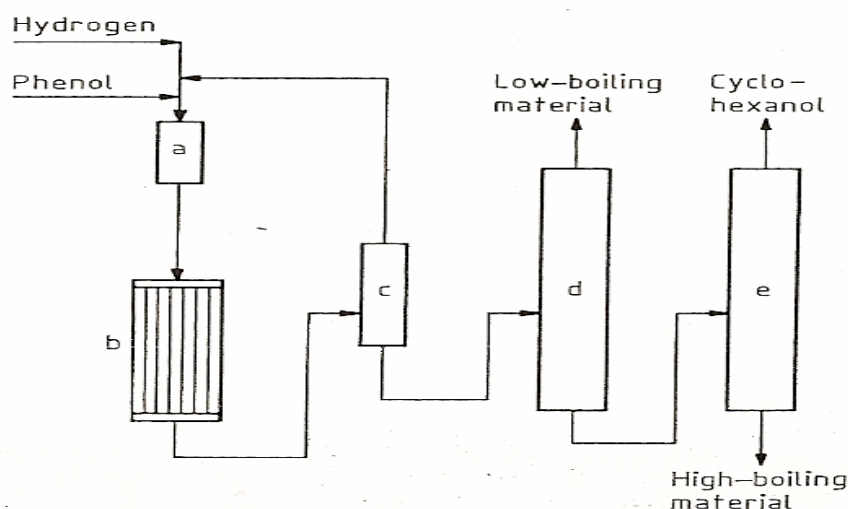


Sebbene il processo con acido borico comporti maggiori costi di investimento (recupero e riciclo dell'acido borico), si ottengono però delle rese più alte in cicloesanol e cicloesanone (maggiori dell'87%) con un rapporto alcol : ketone pari a 10 [3].

### 3.2.1.2 Idrogenazione del fenolo

In base al tipo di catalizzatore metallico che viene utilizzato, il prodotto di idrogenazione del fenolo può essere cicloesanol, cicloesanone o una miscela dei due.

Il *cicloesanol* può essere sintetizzato con rese abbastanza alte tramite l'idrogenazione del fenolo in fase liquida o in fase gas. L'idrogenazione in fase gas avviene utilizzando catalizzatori a base di nichel supportati su allumina o catalizzatori di nichel contenenti rame, cobalto o manganese (Figura 3.3).



**Figura 3.3:** Flow-sheet dell'impianto di idrogenazione di fenolo in fase gas. (a) evaporatore del fenolo; (b) reattore; (c) condensatore; (d) distillazione dei basso bollenti; (e) distillazione cicloesanol [4]

Allied e Monsanto utilizzano questo processo negli Stati Uniti, producendo cicloesano con rese del 95% a 150°C e 3 bar con catalizzatori a base di nickel.

Anche l'idrogenazione del fenolo a *cicloesanone* può essere condotta sia in fase vapore che in fase liquida. Il processo in fase vapore è quello più utilizzato e si possono adoperare una larga varietà di metalli nobili come catalizzatori quali ad esempio palladio, platino, iridio, rutenio, rubidio o osmio.

L'idrogenazione avviene solitamente a 140-170°C e a pressione atmosferica, con rese che raggiungono il 95% a conversione totale.

Variando le condizioni di esercizio e le caratteristiche chimico-fisiche del catalizzatore è possibile modulare il rapporto cicloesano/cicloesanone in modo da ottenere la miscela ottimale per la produzione dell'acido adipico [4]. Infatti la produzione della miscela cicloesano/cicloesanone da fenolo, offre il vantaggio di avere un adipogeno più puro e quindi di ridurre i costi di purificazione dell'acido adipico finale.

### 3.2.1.3 Idratazione del cicloesene

Il cicloesano può essere prodotto dalla diretta idratazione del cicloesene con l'ausilio di diversi catalizzatori. Sebbene il cicloesene rappresenti un reagente formidabile per la sintesi di molti composti ad alto valore aggiunto, tuttavia i maggiori problemi incontrati per lo sviluppo di un processo su larga scala sono stati [5]:

1. la difficoltà di idrogenare il benzene a cicloesene, in quanto il  $\Delta G^\circ(298K)$  per convertire il benzene a cicloesene è - 22.8 KJ/mol, che è considerevolmente minore di quello per la conversione del benzene a cicloesano [ $\Delta G^\circ(298K) = - 97.9$  KJ/mol]. Di conseguenza, la reazione di idrogenazione tende ad andare totalmente verso la produzione di cicloesano.
2. la difficoltà nel separare la miscela finale benzene, cicloesano, cicloesene.

Questi problemi sono stati superati da Asahi, con la messa appunto di una tecnologia elegante, utilizzata in almeno 5 impianti nel mondo, ma non licenziata da Asahi, che ne detiene e custodisce gelosamente il Know-how.

#### 3.2.1.4 Deidrogenazione del cicloesanololo

La deidrogenazione del cicloesanololo a cicloesanone avviene direttamente in fase gas senza l'ausilio di catalizzatori. Si lascia passare una corrente di cicloesanololo in fase vapore attraverso un reattore tubolare a 400-450°C. Si raffredda il vapore, si separa l'idrogeno da una miscela di cicloesanone, cicloesene ed acqua. Successivamente, il cicloesanone viene purificato in una colonna di distillazione. Si ottiene cicloesanone con una purezza del 98-99% [3].

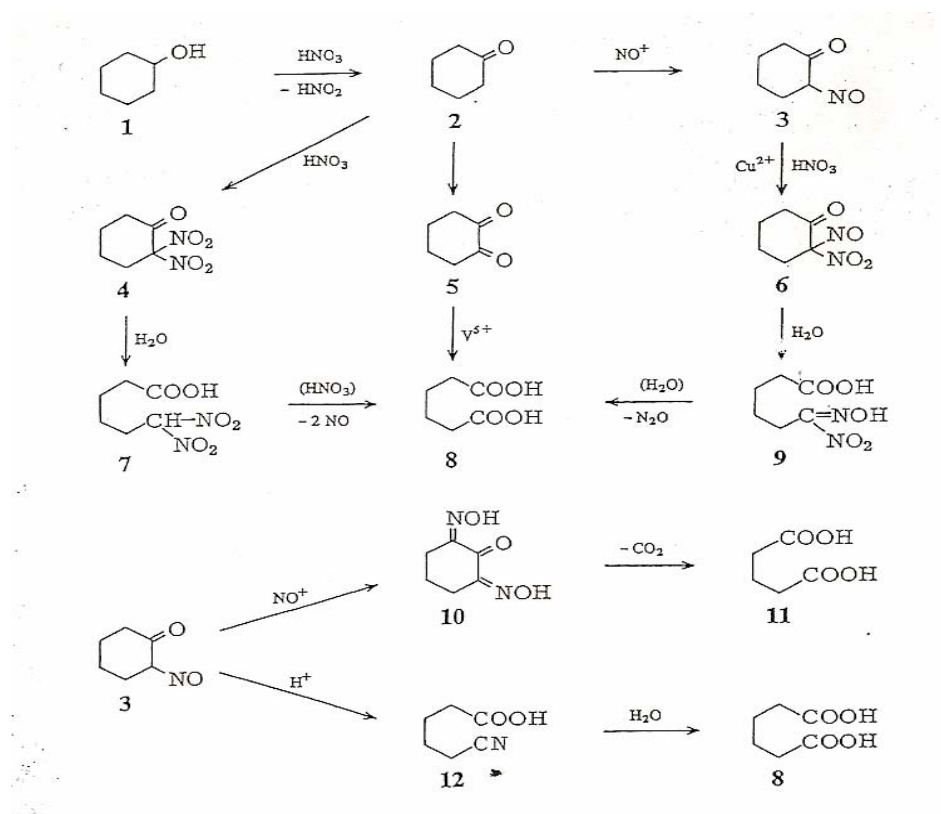
### **3.2.2 Secondo step di reazione**

#### 3.2.2.1 Ossidazione di cicloesanone e cicloesanololo

Il secondo step della produzione dell'acido adipico, sviluppato dalla Du Pont nel 1940, coinvolge l'ossidazione con acido nitrico del cicloesanololo, del cicloesanone o di una miscela dei due.

L'acido adipico è ottenuto con rese maggiori del 90%. Gli ossidi di azoto, l'anidride carbonica e gli acidi dicarbossilici a catena più corta sono i maggiori sottoprodotti.

Il primo meccanismo chimico per questo processo fu proposto nel 1956 ma gli studi sui possibili percorsi di reazione continuano ancora oggi: lo schema delle possibili vie di reazione studiate è riportato in Figura 3.4.



**Figura 3.4:** meccanismo di ossidazione per il processo di ossidazione con  $\text{HNO}_3$  per la produzione di acido adipico [1] [2]

L'ossidazione del cicloesanol (1) a cicloesanone (2) è accompagnata dalla formazione dell'acido nitroso. Il chetone formato può reagire in uno dei tre modi proposti dal meccanismo per formare l'acido adipico (8). La maggior parte della frazione di chetone (2) ottenuto, reagisce via nitrosazione per produrre 2-nitrosocicloesano (3), il quale reagisce a sua volta con acido nitrico formando il 2-nitro-2-nitrosocetone (6). La rottura idrolitica di questo intermedio comporta la formazione dell'acido 6-nitro-6-idrossimminoesanoico (9), che successivamente decompone producendo acido adipico e ossidi di azoto.

Un'altra via investigata per la produzione dell'acido adipico parte dalla formazione dell'1,2-dichetone (5) o dal suo dimero. La conversione del prodotto (5) ad acido adipico richiede l'utilizzo di un catalizzatore a base di vanadio.

L'intermedio nitrosocetone (3) può reagire in due modi:

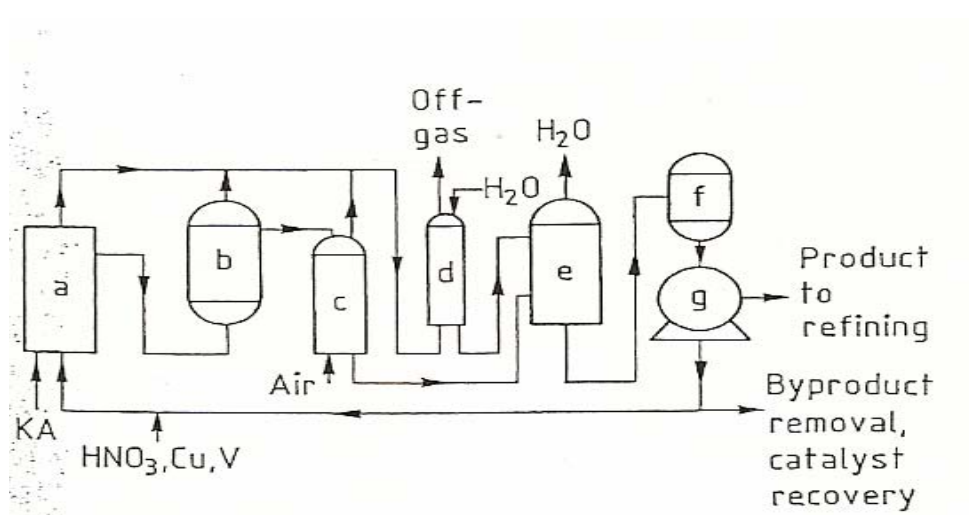
1. *via nitrosazione*: si forma l'intermedio (10) che decarbossila producendo acido glutarico (11) o acido succinico;
2. *riarrangiamento di tipo Beckmann*: il nitrosochetone (3) riarrangia e forma l'acido 5-cianopentanoico (12), che viene successivamente idrolizzato ad acido adipico.

La tecnologia base per condurre l'ossidazione del cicloesanolocicloesanone con acido nitrico, è simile a quella descritta nella letteratura brevettuale: ossidazione di cicloesano ad una miscela cicloesanone/cicloesanololo con aria, seguita da ossidazione della miscela ad acido adipico con eccesso di  $\text{HNO}_3$  concentrato e con catalizzatori a base di Cu/V.

Gli studi recenti sono stati incentrati sul miglioramento di:

- rimozione dei sottoprodotti
- recupero del catalizzatore e dell'acido nitrico.

A causa della natura corrosiva dell'acido nitrico, gli impianti sono costruiti con acciaio inossidabile o con titanio nelle zone dove l'esposizione alla corrosione è maggiore e particolarmente severa. Il flow-sheet in Figura 3.5 mostra uno schema tipico di un impianto di ossidazione con acido nitrico della miscela KA-Oil.



**Figura 3.5:** flow sheet di un impianto tipico processo commerciale per l'ossidazione con acido nitrico di KA-Oil [2]

Il reattore (a), controllato a 60-80°C e 0.1-0.4 Mpa, è alimentato da una corrente si KA-Oil. Il flusso di acido nitrico in entrata al reattore è costituito da una corrente di HNO<sub>3</sub> di riciclo e da una corrente di HNO<sub>3</sub> fresco al 50-60% contenente anche il catalizzatore a base di rame-vanadio. Il tempo di contatto nel reattore è molto breve. La corrente in uscita dal reattore (a) può anche passare attraverso un secondo reattore (b) a temperatura più elevata (115°C). La reazione è molto esotermica e sebbene gli adeguati scambi di calore tendono ad abbassare la temperatura, è comunque difficile da controllare. Le industrie chimiche hanno brevettato diversi sistemi sui reattori per rimuovere il calore di reazione e per minimizzare l'uso di energia nel processo. Si è visto che un eccesso di acido nitrico nella corrente di riciclo al reattore, con un rapporto HNO<sub>3</sub> : KA-Oil rispettivamente di 3:1, serve a mantenere il controllo della reazione e a migliorare la resa finale.

La corrente contenente il prodotto attraversa la colonna (c) dove gli NO<sub>x</sub> vengono strippati dalla soluzione con aria ed inviati alla colonna di assorbimento (d) per recuperarli con acqua come acido nitrico. La frazione di off-gas in uscita dalla testa della colonna di assorbimento (d), contenenti per la maggior parte aria e N<sub>2</sub>O, subisce invece un trattamento specifico di abbattimento.

La soluzione acquosa in uscita dal fondo della colonna (c) e contenente parte dei prodotti, viene alimentata assieme alla corrente liquida in arrivo dalla colonna di assorbimento (d) ad un reattore (e). Qui viene eliminata gran parte dell'acqua e la soluzione concentrata, viene inviata al sistema di separazione dei prodotti costituito da (f) e (g). L'acido Adipico, infatti, è rimosso dalla corrente dei prodotti attraverso una cristallizzazione (f) seguita da una filtrazione o centrifugazione (g). Il flusso delle acque madri, o una parte di esse, che contiene le alte concentrazioni di sottoprodotti glutarico e succinico, è processato ulteriormente per recuperare il catalizzatore separandolo dai sottoprodotti: lo scambio ionico è il sistema più utilizzato.



La purificazione dell'acido adipico è ottenuta per successive ricristallizzazioni da acqua fino all'ottenimento del grado di purezza desiderato a seconda delle specifiche richieste dai successivi utilizzi [6].

### **3.3 PROBLEMATICHE DEGLI ATTUALI PROCESSI INDUSTRIALI**

I problemi degli attuali processi industriali sono essenzialmente di due tipi:

1. Problemi di tipo ambientale. Oltre ai problemi di corrosione dovuti all'uso di acido nitrico al 60%, l'ossidazione del KA-oil porta alla co-formazione dei prodotti gassosi di riduzione di  $\text{HNO}_3$ , cioè NO e, soprattutto,  $\text{N}_2\text{O}$  (0.3 tonnellate per tonnellata di acido adipico prodotto [7]), considerato uno dei maggiori responsabili del consumo di ozono e dell'effetto serra.

Infatti secondo il trattato relativo al "Global Warming" discusso nel protocollo di Kyoto, tutte le aziende produttrici di acido adipico hanno dovuto installare, dalla fine del 2000, sistemi per la rimozione degli ossidi di azoto. Industrie chimiche come Asahi, BASF, Bayer e Du Pont, hanno messo a punto processi catalitici o termici per la rimozione degli  $\text{NO}_x$  [8]. Gli ossidi di azoto devono essere recuperati ed abbattuti o riciclati; mentre NO e  $\text{NO}_2$  sono facilmente recuperabili mediante assorbimento di acqua, il recupero di  $\text{N}_2\text{O}$  non è possibile mediante tecnologie convenzionali. La quantità residua, non assorbita, di NO ed  $\text{NO}_2$  viene ridotta ad  $\text{N}_2$  con un idrocarburo (processo termico o catalitico); la parte assorbita in acqua viene invece riciclata al reattore di ossidazione, dopo essere stata concentrata mediante distillazione. Per quanto riguarda  $\text{N}_2\text{O}$ , viene decomposto termicamente o con processi catalitici a  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ . Un'elegante

alternativa consiste nell'utilizzo della corrente gassosa contenente  $N_2O$  per ulteriori trasformazioni e applicazioni. Per esempio, una importante innovazione è il processo che utilizza  $N_2O$  come ossidante per le trasformazioni di benzene a fenolo [9], sviluppato da Solutia. Tale processo potrebbe tra l'altro risolvere l'annoso problema della coproduzione di acetone nella sintesi di fenolo realizzata mediante ossidazione del cumene a cumilidroperossido e decomposizione di questo a fenolo e acetone. Il processo tuttavia non ha avuto sviluppo applicativo, e sembra che il problema sia costituito dalla formazione di prodotti di nitrificazione del benzene.

2. Problema di tipo processistico e di sicurezza, legati soprattutto al primo stadio di ossidazione con cicloesano; il processo è infatti estremamente pericoloso, poiché è facile la formazione di miscele gassose infiammabili; inoltre, la formazione di perossidi organici rende il processo di difficile gestione. La conversione per passaggio è estremamente bassa, e questo causa elevati costi di purificazione e riciclo.

### **3.4 PROCESSI ALTERNATIVI DESCRITTI IN LETTERATURA**

Il problema di maggior rilevanza nell'attuale processo di produzione dell'acido adipico è quello ambientale. Con l'emanazione di normative sempre più restrittive, diventa necessario dover sviluppare nuove tecnologie pulite. Molti sono stati i tentativi fatti in passato per riuscire a sostituire il processo classico, ma i risultati ottenuti non sempre sono stati soddisfacenti, principalmente per due motivi: rese in adipico troppo basse e formazione di prodotti finali troppo complessi per poter isolare il prodotto desiderato.

Attualmente sono molteplici gli studi e le ricerche a livello di laboratorio per la messa a punto di sistemi innovativi potenzialmente applicabili a livello industriale. La letteratura brevettuale ed

accademica infatti, è ricchissima di studi riguardanti i processi di produzione di acido adipico che seguono vie alternative a basso impatto ambientale.

Quest'ultimi hanno tutti un denominatore comune: l'utilizzo di un agente ossidante (ossigeno o aria o perossido di idrogeno) meno nocivo dell'acido nitrico, ritenuto il maggior responsabile della produzione di  $\text{NO}_x$ .

I processi più studiati sono:

1. Ossidazione diretta di cicloesano ad acido adipico con aria
2. Ossidazione di cicloesanone con ossigeno
3. Ossidazione del cicloesanone con perossido di idrogeno
4. Ossidazione del cicloesandiololo con ossigeno
5. Ossidazione del cicloesene con aria
6. Ossidazione del cicloesene con perossido di idrogeno
7. Ossidazione di n-esano con aria

#### 3.4.1 Ossidazione diretta di cicloesano ad acido adipico con aria

Si cerca di trasformare il processo a doppio stadio in un processo a singolo stadio. Una resa inferiore ad acido adipico rispetto al processo a due stadi potrebbe essere compensato da minore costi di gestione rispetto al processo tradizionale; inoltre, si eviterebbe l'uso di acido nitrico come ossidante. L'obiettivo degli studi è la messa a punto di un sistema catalitico caratterizzato da elevata selettività ad acido adipico e che permetta quindi di ottenere buone conversioni per passaggio del cicloesano. Tale processo è stato studiato in passato da Asahi Chemical Industry; utilizzando Acetato di  $\text{Co}^{3+}$  come catalizzatore e acido acetico come solvente si ottiene una conversione per passaggio del 50-60%, con selettività in acido adipico del 70-75%. Recentemente, sono state riportate selettività dell'88% [10].

Il tentativo di spingere ulteriormente la conversione agendo sulla temperatura viene penalizzato da un aumento della selettività a ossidi

di carbonio; conversioni troppo basse favoriscono la selettività ai prodotti di ossidazione intermedia, cioè cicloesanol e cicloesanone.

I vantaggi ottenuti dalla sostituzione di acido nitrico con aria, dall'eliminazione di uno step di reazione e dai soddisfacenti valori di selettività e conversione, non sono stati sufficienti a compensare i costi elevati legati all'utilizzo dell'acido acetico: la sua separazione infatti, aumenta notevolmente i costi di purificazione dell'acido adipico rendendo il processo non sufficientemente competitivo per la sua applicazione industriale.

Altri catalizzatori, studiati per questo processo, sono ossidi misti a base di Co e Mn. Gli ossidi  $\text{CoMn}_2(\text{O})$  mostrano un'alta attività catalitica ed un'alta selettività per l'ossidazione con aria di cicloesano, cicloesanone e cicloesandiol, in catalisi omogenea. Il processo avviene in un reattore contenente acido acetico come solvente, a cui è aggiunta acqua, cicloesano, metiletilchetone (iniziatore di ossidazione) e il catalizzatore. L'aggiunta di acqua controlla l'ossidazione di acido acetico a CO e  $\text{CO}_2$ . La reazione è condotta per 8 ore a 373K e ad una pressione di aria pari a 700 psig. I prodotti maggiormente ottenuti sono acido succinico e glutarico, con una resa di circa il 50% (wt), seguiti da una resa in acido adipico pari al 20-30% (wt) e da una resa in acido valerico pari allo 0.4%(wt) [8].

#### 3.4.2 Ossidazione di cicloesanone con ossigeno

Il requisito più importante per l'ossidazione del cicloesanone con ossigeno, è costituito da sistemi in grado di agire effettivamente come catalizzatori redox in presenza di  $\text{O}_2$ , per poter effettuare elevati numeri di turnover, e che ad un'elevata selettività nei prodotti di ossidazione parziale associno la possibilità di essere facilmente recuperati nell'ambiente di reazione e riutilizzati, dopo una eventuale rigenerazione. Altri requisiti per questi catalizzatori devono essere il basso costo, la facilità di sintesi e la reperibilità commerciale, la non tossicità o comunque il basso impatto ambientale.

I sistemi catalitici studiati per l'ossidazione di cicloesanone con l'ossigeno, sono vanadil ossoalcossidi ( $\text{VO}(\text{OR})_3$ ) o eteropoliacidi

(HPA-*n*). Grazie alla grande stabilità nei confronti di specie donatrici di ossigeno, alla possibilità di incorporare metalli di transizione, alle proprietà acido-base ed in particolar modo, alle proprietà redox, gli eteropoliacidi sono stati proposti come i migliori catalizzatori per l'ossidazione di cicloesano con O<sub>2</sub>.

Per questi sistemi catalitici, il controllo del bilancio redox è uno dei parametri chiave per ottenere un buon controllo della selettività.

Le ricerche portate avanti fino ad ora con catalizzatori a base di eteropoliacidi, hanno dimostrato che la reazione di ossidazione del cicloesano ad acido adipico con ossigeno, è fortemente influenzata dalla natura del solvente. I risultati migliori si ottengono con l'acido acetico, considerato un ottimo solvente per le industrie [11].

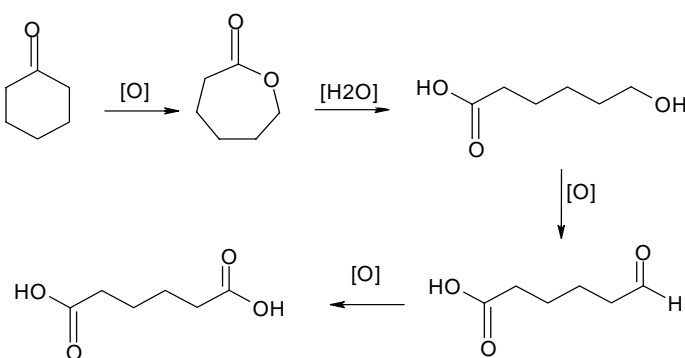
Conducendo la reazione per 7h, a 70°C e a pressione atmosferica, con un eteropoliacido del tipo H<sub>7</sub>PMo<sub>8</sub>V<sub>4</sub>O<sub>40</sub>, si ottengono rese in acido adipico maggiori del 50% (mol) su una conversione totale di cicloesano pari al 99% (mol). Le rese nei sottoprodotti, glutarico e succinico, sono rispettivamente minori del 19% (mol) e del 3% (mol) [11].

L'ossidazione in fase liquida con O<sub>2</sub> di cicloesano ad acido adipico è stata studiata anche da Shimimizu. I primi catalizzatori utilizzati erano a base di acetati di Mn<sup>2+</sup>, ma ulteriori studi hanno dimostrato che la combinazione di acetati di Mn<sup>2+</sup>, con acetati di Co<sup>2+</sup>, porta ad un miglioramento della selettività in acido adipico passando da un 72% (wt) ad un 77% (wt). Inoltre si ottiene una selettività totale negli acidi carbossilici (acido adipico, acido glutarico e acido succinico), pari al 93% (wt), su una conversione di cicloesano del 100% (wt). Il rapporto ottimale Mn/Co è di 1/1. La reazione avviene in una soluzione di acido acetico e acqua, in cui si alimentano cicloesano e i catalizzatori. La miscela è mantenuta in movimento da un agitatore elettrico che opera a 1500 giri al minuto. La reazione è condotta per 5 ore a 70°C, a pressione atmosferica di ossigeno [12].

3.4.3 Ossidazione del cicloesanoone con perossido di idrogeno

Il processo di ossidazione del cicloesanoone con perossido di idrogeno sebbene trarrebbe vantaggio dalle condizioni operative più blande e dall'utilizzo di un'ideale ossidante pulito, tuttavia sarebbe penalizzato dal suo eccessivo costo. Per la messa a punto di questo processo, sono stati studiati in particolar modo, catalizzatori omogenei del tipo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

L'utilizzo di catalizzatori a base di  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  in presenza di differenti leganti acidi e di acqua ossigenata al 30%, ha permesso di ottenere rese in acido adipico abbastanza alte, pari a circa l'82%. La reazione catalitica avviene senza solventi organici e agenti trasferitori di fase. La presenza di un legante acido nel sistema incrementa notevolmente la resa finale in acido adipico, in quanto il legante può coordinare con l'acqua il sodio tungstato, per formare un complesso acquoso solubile, facilmente a contatto con la fase organica oleosa. Ciò determina una maggiore velocità della reazione. Il meccanismo di reazione proposto è riportato in Figura 3.6 [13].



**Figura 3.6:** Meccanismo di ossidazione del cicloesanoone ad acido adipico

#### 3.4.4 Ossidazione del cicloesandiolio con ossigeno

Le proprietà ossidative degli eteropoliacidi (HPA-*n*) sono state investigate anche per la rottura ossidativa del legame di chetoni ciclici, o dioli vicinali, o di  $\alpha$ -chetoli, per dare i corrispettivi acidi dicarbossilici.

L'ossidazione dell' 1,2-cicloesandiolio con un catalizzatore a base di un eteropoliacido del tipo  $H_3PMo_{10}V_2O_{40}$ , utilizzando etanolo come solvente e l'ossigeno molecolare come agente ossidante, conduce alla formazione dell'etil adipato con una selettività del 90% ed una conversione del 62%. La reazione è condotta in un reattore a riflusso per 24h a 75°C [14].

Questo tipo di reazione è stata studiata anche con catalizzatori eterogenei a base di Ti silicati, Ti-MMM e Ti-SBA, in quanto mostrano una grande attività e selettività nelle reazioni di ossidazione con perossido di idrogeno.

Si ottiene una resa in acido adipico del 39% ad una conversione di cicloesandiolio del 50%. La selettività in acido adipico è del 78%.

Le rese in acido glutarico e succinico sono rispettivamente del 4% e del 2% [15].

#### 3.4.5 Ossidazione del cicloesene con aria

L'ossidazione di cicloesene con aria è stata investigata con catalizzatori a base di poliossometallati. Infatti i poliossoanioni supportati da metallo complessi come pre-catalizzatori, sono stati ritenuti i migliori catalizzatori per le ossidazioni con  $O_2$  a basse conversioni.

La reazione di ossidazione del cicloesene con  $O_2$  avviene a temperatura costante (38°C) ed in presenza di  $[n-Bu_4N]_5Na_3[(1.5-COD)IrP_2W_{15}Nb_3O_{62}]$  o di altri poliossoanioni supportati da organometalli come pre-catalizzatori. Il tempo di reazione è di 24 h ed i principali prodotti dal meccanismo di autossidazione del cicloesene sono il 2-cicloesen-1-one, 2-cicloesen-1-olo ed il cicloesenossido. La conversione è inferiore al 25% (mmol) e le rese nei rispettivi prodotti sono piuttosto basse e variano in base al tipo di poliossoanione o di

solvente utilizzato. Conducendo la reazione con il  $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_5\text{Na}_3[(1.5\text{-COD})\text{IrP}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$  in diclorometano, si ottengono delle rese in 2-cicloesen-1-one, 2-cicloesen-1-olo e cicloesenossido rispettivamente del 30% (mmol), 20% (mmol) e 7% (mmol) [16].

#### 3.4.6 Ossidazione del cicloesene con perossido di idrogeno

I catalizzatori studiati per questo processo sono sia omogenei, quali acido tungstico, che eterogenei a base di Ti incorporato in matrici micro o mesoporose.

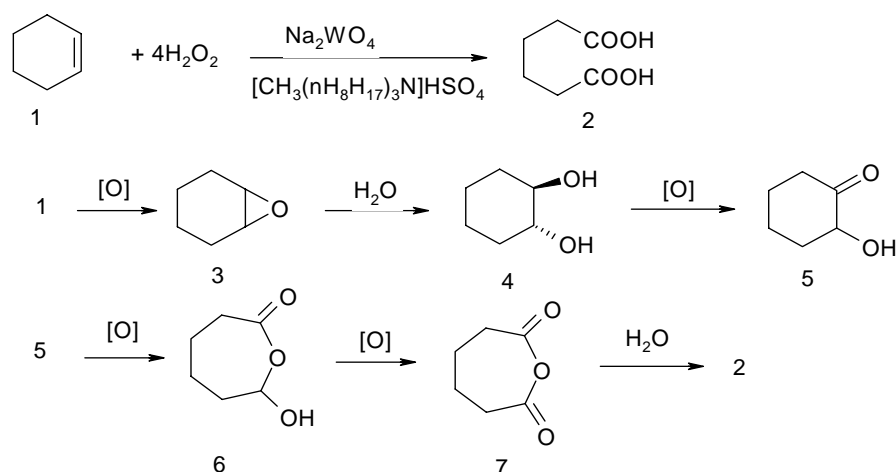
La reazione di ossidazione del cicloesene con il primo tipo di catalizzatori, avviene senza l'utilizzo di nessun solvente organico o l'ausilio di trasferitori di fase. La reazione avviene in acqua ossigenata al 30 %, in cui oltre all'acido tungstico sono aggiunti acidi organici, come leganti. Il ruolo degli acidi organici è quello di formare complessi organo-metallici con il tungsteno, in modo che si abbia il trasferimento del catalizzatore dalla fase acquosa, in cui è solubile, a quella organica in cui è presente il cicloesene. Infatti dalla complessazione del perosso-tungstato con gli acidi organici, nasce un nuovo sistema catalitico che ha la capacità di trasportare specie ossigenate attive dalla fase acquosa a quella organica, necessarie per l'ossidazione del cicloesene. Tra tutti gli acidi organici investigati, l'acido ossalico risulta essere il migliore in termini di conversione del substrato e resa in acido adipico. Si ottiene una conversione del 100% (wt) del cicloesene ed una resa in acido adipico pari al 96,6% (wt). I sottoprodotti, ottenuti con una resa del 2.8% (wt) sono: cicloesandiolo, cicloesanone, acido valerico, ciclopentanone. La reazione è condotta inizialmente per 3-4 h a 72°C, per permettere la formazione in situ del metallo-complesso, successivamente la temperatura viene innalzata fino a 94°C e si lascia andare la reazione per altre 20h, in modo da ossidare completamente il substrato [17].

La reattività dell'acido tungstico in acqua ossigenata al 30% è stata testata anche con trasferitori di fase, PTC (*phase-transfer catalyst*). Utilizzando come trasferitore di fase il  $[\text{CH}_3(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$  si ottiene, a conversione totale di cicloesene, una resa in acido adipico



del 93%. La reazione è condotta per 8h a 75-80°C. La trasformazione del cicloesene ad acido adipico avviene secondo il meccanismo proposto in Figura 3.7, in cui si sono ipotizzazzate tre tipi di reazioni ossidative:

1. epossidazione delle olefine
2. ossidazione di alcoli
- 3.ossidazione Bayer- Villiger



**Figura 3.7:** *Meccanismo di ossidazione diretta del cicloesene ad acido adipico con  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 37% [18].*

L'efficienza di questa sintesi è basata su diversi fattori: veloce ossidazione dell'olefina ciclica (1), una rapida apertura idrolitica dell'anello epossidico (3), una facile idrogenazione dell'alcol secondario (4), seguita dall'ossidazione Baeyer-Villiger in cui il ciclochetone è convertito a cicloltone (7) ed una rapida cristallizzazione dell'acido adipico (2) dalla soluzione acquosa [18].

I catalizzatori eterogenei a base di Ti sono meno selettivi per il processo di ossidazione del cicloesene ad acido adipico. Sono catalizzatori bifunzionali, in cui il Ti è incorporato in matrici micro e mesopore del tipo Ti-AlSBA15. Hanno un maggior tempo di vita e sono molto più attivi nella sintesi "one-pot" dell'acido adipico. Sono particolarmente stabili e possono essere riutilizzati dopo un lavaggio con acetonitrile caldo. La reazione avviene in una soluzione di acetonitrile contenente Ti-AlSBA15, alla quale si aggiungono

successivamente il cicloesene (substrato) e il THBP (l'ossidante). La reazione è condotta inizialmente a 373K e dopo 24 h si nota che la conversione del cicloesene è praticamente completata, ma i prodotti principali ottenuti sono i dioli e la resa in acido adipico è bassa (5%). Dopo 48h, lavorando alle stesse condizioni, l'acido adipico è il maggior prodotto, segno evidente che il cicloesandiolo è l'intermedio stabile della reazione. Per questo processo si ottiene una resa in acido adipico dell'80% e i maggiori sottoprodotti che si formano sono il cicloesandiolo, l'acido glutarico e l'acido succinico, con rese rispettivamente del 13% e 7% [19].

Altri catalizzatori eterogenei studiati per questo processo ossidativo sono del tipo FeAlPO-5 o MnAlPO-5. I primi hanno una composizione chimica tipicamente di 0.9 Al:1.5 P:0.1 Fe:1.1 tetraetilammonio idrossido:20 H<sub>2</sub>O; per i secondi invece è di 0.9 Al:1.0 P:0.1 Mn:0.6 trietilammina:20 H<sub>2</sub>O. La reazione con questo tipo di catalizzatori è condotta in un'autoclave di vetro a 353K per 20h. Si ottengono una resa ed una selettività in acido adipico piuttosto basse, rispettivamente del 60% (mol) e del 70% (mol) [20].

Risultati più soddisfacenti si ottengono con complessi organici a base di Ru<sup>3+</sup>. Un esempio di questi composti è il [(Me<sub>3</sub>tacn)(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ru<sup>III</sup>(OH)<sub>2</sub>] CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> (Me<sub>3</sub>tacn=1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane) risultato essere particolarmente attivo per l'ossidazione catalitica di alcheni e alcoli con terbutilidroperossido. Ciò ha determinato il suo utilizzo nell'ossidazione del cicloesene ad acido adipico in acqua ossigenata, in quanto gli intermedi di questa reazione sono degli alcoli ciclici secondari. La resa in adipico è dell'88% [21].

#### 3.4.7 Ossidazione di n-esano con aria

L'ossidazione di n-esano ad acido adipico, descritta recentemente da Thomas, avviene con catalizzatori microporosi a base di MAIPO (M: Co<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup>). Si ottengono conversioni molto basse, non superiori al 10% (mol), ma elevate selettività.

Per riuscire a raggiungere elevate concentrazioni in acido adipico è necessario modificare la selettività del catalizzatore giocando sulla dimensione dei pori e sui tempi di diffusione. In questo modo, solo i prodotti con le giuste dimensioni molecolari, che si formano durante la reazione, possono diffondere all'esterno, mentre quelli con dimensioni maggiori rimangono intrappolati all'interno e la loro diffusione è notevolmente ritardata.

Utilizzando, infatti, catalizzatori del tipo FeAlPO-31 e FeAlPO-5, si ottengono selettività diverse in adipico nonostante essi abbiano gli stessi siti attivi. La selettività del FeAlPO-31 per l'acido adipico è nettamente maggiore: 70% (mol) con FeAlPO-31 e 15%(mol) con FeAlPO-5. Questi risultati sono attribuibili alla diversa dimensione dei pori dei due catalizzatori: ciò permette una più rapida diffusione della molecola di adipico all'esterno rispetto agli intermedi che si formano durante la reazione di ossidazione radicalica [22].

### 3.5 UTILIZZO

L'acido adipico è un importante monomero utilizzato come intermedio nella produzione del Nylon-6,6 e, in misura minore, per la produzione di poliesteri insaturi, resine poliuretatiche e plastificanti.

La produzione mondiale di acido adipico per il 1998 è stata stimata pari a 2.3 milioni di tonnellate per anno. Circa l'80% viene adoperato per la produzione del Nylon-6,6, uno dei polimeri più comuni per la realizzazione di fibre sintetiche.

La tabella 3.2 mostra la capacità produttiva di acido adipico nel 1998, di alcune aziende leader nel settore, in diverse parti del mondo [23].

Produttore	Regione	Capacità t/anno
Du Pont	America del Nord	695.000
	UK	205.000
	Singapore	110.000
Solutia	USA	320.000
Altri	USA	15.000
Rhodia	Francia	240.000
	Brasile	55.000
	Korea	50.000
BASF	Germania	235.000
Bayer	Germania	50.000
Radici	Italia	50.000
CIS.East Europe		65.000
China		92.000
Asahi		120.000
Altri		30.000
<b>TOTALE</b>		<b>2.305.000</b>

**Tabella 3.2:** Capacità produttiva di acido adipico (1998)[23]

### Poliammidi

La maggior parte dell'acido adipico prodotto, viene impiegata come intermedio per la sintesi del Nylon-6,6 nella reazione di condensazione dell'esametilammina. Questa applicazione richiede materiali di alta qualità. Un nuovo sviluppo nell'utilizzo del nylon polimero, si basa sulla policondensazione dell'acido adipico con diamminobutano. Il prodotto ottenuto è adatto per applicazioni che richiedono un'alta temperatura ed eccellenti proprietà meccaniche, come per le industrie tessili, plastiche ed elettriche.

### Poliesteri

L'acido adipico non viene solamente utilizzato per la produzione di poliammidi, ma anche per plastificanti (3%), poliuretani (5%) e altri prodotti industriali (2%).

Circa il 90% degli esteri sono destinati alla realizzazione di plastificanti per PVC, mentre il restante 10% lo si adopera per la sintesi di lubrificanti (liquidi idraulici). I poliesteri vengono impiegati anche per le sintesi di resine poliuretaniche, elastomeri, adesivi e vernici.

### Additivi alimentari

L'acido adipico è uno dei principali additivi alimentari che ha completamente sostituito quelli tradizionali, quali l'acido citrico e l'acido tartarico.

Attualmente viene adoperato come acidulante nelle gelatina dei dessert e nella marmellata e come agente neutralizzante in altri cibi.

Per le applicazioni di tipo alimentare è richiesto l'utilizzo di Acido adipico con un elevato grado di purezza [4].

### **3.6 ASPETTI ECONOMICI**

Nel Gennaio del 1986 la produzione mondiale di acido adipico ammontava a 1597 ktpa, di cui il 42% era prodotto negli USA ed il 37% nell'Europa occidentale. La maggior parte dell'intera produzione mondiale di acido adipico viene utilizzata per la produzione del nylon 6.6, prodotto da acido adipico e da esametilendiammina (HMDA) e del nylon 6, derivante dal caprolattame. Questi due intermedi sono i principali rappresentanti del mercato mondiale delle fibre sintetiche.

In Inghilterra ed in Francia predomina l'uso del nylon 6.6, mentre in Giappone, Brasile, Italia e altre regioni Europee, il nylon 6 ha la percentuale di impiego maggiore.

Uno dei fattori che ha avuto nel passato una grande influenza sul mercato europeo dell'acido adipico, è il declino della produzione dell'adipico come intermedio nella sintesi dell'HMDA. Fino al 1960, praticamente tutta la diammina impiegata per il nylon 6.6, era ottenuta dalla conversione dell'acido adipico e ammoniaca in adiponitrile, che era successivamente idrogenata per formare HDMA. Lo sviluppo, però, nel 1948 dei processi Du Pont e Monsanto, basati sulla sintesi di adiponitrile a partire da benzene o dall'acrilonitrile, permise di trovare nuove materie prime per la produzione di HDMA in Europa, con la conseguente sovrapproduzione dell'acido adipico, dovuta ad un suo temporaneo inutilizzo.

Grazie all'aumento, negli ultimi anni, dell'impiego del nylon 6.6 nelle fibre sintetiche e nella plastica, si è registrato un nuovo incremento nella domanda di acido adipico: del 3,2 % dal 1995 al 2000 e del 2.6% fino al 2005.

La produzione mondiale di acido adipico nel 2004 è stata di 1800000 tonnellate per un incasso totale stimato di circa 4000 milioni di pounds [4].

## **Bibliografia**

- [1] Ulmann 4<sup>th</sup> edition, vol 7, p.106-113
- [2] Micheal. T. Musser, E.I. Du Pont de Nemours & Co.,Victoria, Texas 77901, United States
- [3] Micheal. T. Musser, E.I. Du Pont de Nemours & Co.,Victoria, Texas 77631, United States
- [4] A.Castellani, J.C.J. Bart e S. Cavallaro; *Catalysis Today*, 9 (1991) 237-254
- [5] M.Larry Campbell, *Exxon Chemical Co.*, Florham Park, New Jersey 07932, United States
- [6] Brégeault J.M et al.; *J. J. Mol. Cata. A: Chemical*, 250 (2006)177-189
- [7] M.H Thiemens, W.C.Trogler, *Science*, Vol. 251, No. 4996 (February 1991)
- [8] S.S Chavan, D. Sriuvas, and P.Ratnasamy, *Journal of Catalysis*, 212, 39-45 (2002)
- [9] VN. Parmon, GI.Panov, A.Uriarte et al., *Catal. Today*, 100 (1-2) (2005) 115
- [10] Shimizu et al., *Bull. Chem. Soc. Jpm.*, 76 (2003) 10
- [11] J.M.Bregeault e A.atlamsami; *J.Org.Chem.*1993, 58, 5663-5665.

- [12] A.Shimizu et al., *The Chemical Society of Japan*, (2003)
- [13] S. Zhang, H. Jiang, H. Gong and Z. Sun., *Petroleum Science and Technology*, Vol. 21, Nos. 1&2, pp. 275-282, 2003
- [14] Maria Loloudi, A. Michailidis, J.P. Laussac, R. Bau and N. Hadjiliadis; *C. R. Acad. Sci. Paris*, t 309, Série II, p. 463-468, 1989
- [15] G.P. Schindler, P.Bartl, W.F. Hoelderich.; *Applied Catalysis A: General*, 166 (1998) 267-279
- [16] H.Weiner, A.Trovatelli, R.G.Finke, *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 191 (2003) 217-252.
- [17] Deng et al., Green chemistry, *The Royal society of Chemistry*, 1999
- [18] Noyori et al., *Science*, Vol 281 (1998)
- [19] Lapisardi et al., *Microporous and mesoporous materials*, 78 (2005) 289-295
- [20] Raja et al., *Topics in catalysis*, Vol. 20 (2002)
- [21] Che, *Chem. Asian J.*, (2006), 1, 453-458
- [22] J.M. Thomas, R.Raja, G.Sankar and R.Bell.; *Acc.Chem. Res.*, 2001, 34, 191-200
- [23] A. Shimizu, k.Tanaka, M.Fujimori; *Science*, 2 (2000) 425 434.





## 4

# TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI

### 4.1 SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

La spettroscopia infrarossa ha estese applicazioni in analisi qualitative e quantitative. Il suo uso più importante e caratteristico è tuttavia quello per l'identificazioni di composti organici che danno, nella regione del medio infrarosso, spettri generalmente complessi con numerosi massimi e minimi. In molti casi infatti, lo spettro infrarosso di un composto organico fornisce una impronta digitale univoca che è facilmente distinguibile dagli assorbimenti di tutti gli altri composti; solo gli isomeri ottici assorbono esattamente nello stesso modo.

La spettroscopia infrarossa dunque, è utilizzata per studiare la struttura di una molecola.

Oltre alla sua applicazione come metodo analitico qualitativo, la spettroscopia infrarossa può essere usata anche come metodo analitico quantitativo, l'elevata selettività del metodo spesso consente la determinazione quantitativa di un analita in una miscela complessa.

La regione infrarossa dello spettro comprende radiazioni con numeri d'onda che vanno da circa 12800 a  $10\text{ cm}^{-1}$ , cioè con lunghezze d'onda da 0.78 a 1000  $\mu\text{m}$ . Sia per la strumentazione che per la sua utilizzazione lo spettro infrarosso è convenientemente suddiviso per praticità in regioni, dette *vicino*, *medio* e *lontano* infrarosso. La maggioranza delle applicazioni analitiche è tuttavia ristretta alla porzione del medio infrarosso compresa tra i 4000 e i  $400\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.1.1 Teoria dell'assorbimento infrarosso

La radiazione infrarossa non ha energia sufficiente per causare tipi di transizione elettroniche come nella radiazione visibile ed ultravioletta. L'assorbimento di una radiazione infrarossa è pertanto limitato a

specie molecolari che presentano piccole differenze di energia tra diversi stati vibrazionali e rotazionali.

Per assorbire una radiazione infrarossa, una molecola deve subire un netto cambiamento del momento dipolare in seguito ad un moto vibrazionale o rotazionale. Solo a questa condizione infatti il campo elettrico alternato della radiazione può interagire con la molecola e causare cambiamenti dell'altezza di uno dei suoi moti. Il momento dipolare è determinato dal valore della differenza di carica e dalla distanza tra i due centri di carica. Appena una molecola vibra, si ha una variazione del momento di dipolo e si instaura un campo elettrico che può interagire con il campo elettrico associato alla radiazione. Se la frequenza di quest'ultima è esattamente uguale ad una frequenza vibrazionale naturale della molecola, si verifica un trasferimento netto di energia che dà luogo ad un cambiamento dell'*ampiezza* della vibrazione molecolare e si ha in conseguenza, l'assorbimento della radiazione.

Naturalmente, le specie omonucleari come  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ , non producono cambiamenti netti del momento dipolare quando vibrano o ruotano e, di conseguenza, queste molecole non possono assorbire all'infrarosso. Con l'eccezione sopra riportata, tutte le altre specie molecolari assorbono radiazioni infrarosse.

#### **4.1.2 Tipi di vibrazioni molecolari**

Le posizioni relative degli atomi in una molecola non sono fissate esattamente, ma fluttuano continuamente a causa della grande quantità di differenti tipi di vibrazioni. Le vibrazioni possono essere suddivise in due categorie fondamentali:

- Stiramento (*stretching*): comporta il continuo cambiamento della distanza interatomica lungo l'asse di legame tra i due atomi.
- Deformazione (*bending*): caratterizzate da un cambiamento della distanza interatomica lungo l'asse di legame tra i due atomi. Le vibrazioni di deformazione sono caratterizzate da una variazione dell'angolo tra due legami e sono di quattro

tipi: a forbice nel piano (scissoring), oscillazione nel piano (*rocking*), ondeggiamento fuori dal piano (*wagging*), torsione fuori dal piano (*twisting*).

#### **4.1.3 Modi vibrazionali**

Il numero di possibili vibrazioni in una molecola poliatomica può essere calcolata nel seguente modo. Per localizzare un punto nello spazio sono necessarie tre coordinate; per definire N punti si richiede quindi un totale di  $3N$  coordinate. Ciascuna di queste corrisponde ad un grado di libertà di uno degli atomi della molecola poliatomica; pertanto una molecola che contiene N atomi ha  $3N$  gradi di libertà.

I modi vibrazionali per una molecola sono  $(3N-6)$ , per le molecole lineari sono  $(3N-5)$ . Quattro fattori tendono a produrre meno bande di quelle che ci si aspetterebbe dal calcolo del numero dei modi vibrazionali. Si ha un minor numero di bande quando :

1. la simmetria delle molecole è tale per cui non vi è variazione di dipolo per una particolare vibrazione
2. le energie di due o più vibrazioni sono identiche o quasi identiche
3. l'intensità dell'assorbimento è così piccola da non poter essere rilevata con lo strumento utilizzato
4. l'energia vibrazionale corrisponde ad una lunghezza d'onda non accessibile allo strumento.

#### **4.1.4 Applicazioni della spettroscopia infrarossa**

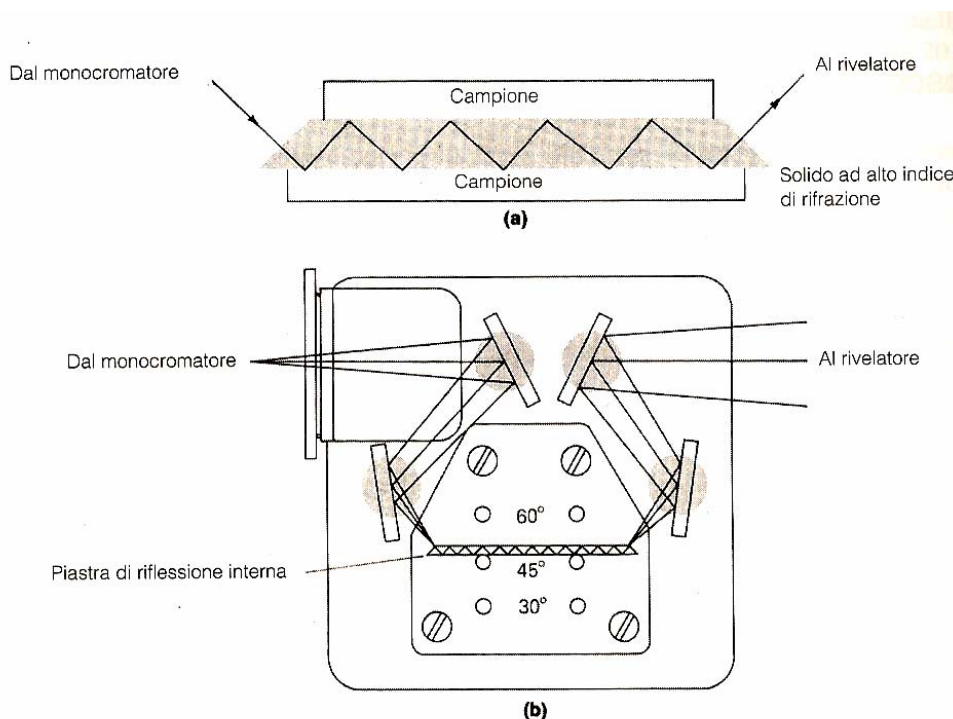
Con l'eccezione delle molecole omounucleari, tutte le specie molecolari organiche ed inorganiche assorbono nella regione infrarossa e quindi la spettrofotometria infrarossa ha la potenzialità di determinare quantitativamente e qualitativamente un grandissimo numero di sostanze. Inoltre la unicità dello spettro infrarosso arriva ad un tale grado di specificità che è uguagliato o superato solo da pochissimi altri metodi analitici. Questa specificità ha trovato una peculiare applicazione nell'analisi di miscele di composti organici molto simili tra loro [1].

#### **4.1.5 Spettroscopia infrarossa a riflessione interna**

La spettroscopia a riflessione interna è una tecnica usata per ottenere spettri infrarossi di campioni difficili da trattare, quali solidi a bassa solubilità, films, fibre, paste, adesivi e polveri. Il principio su cui si base è di seguito descritto. Quando un fascio di radiazioni passa da un mezzo più denso ad uno di densità inferiore, si verifica una riflessione. La frazione del fascio incidente che è riflessa, aumenta all'aumentare dell'angolo di incidenza e, oltre un certo angolo critico, la riflessione è completa. E' stato dimostrato teoricamente e sperimentalmente, che durante il processo di riflessione, il fascio si comporta come se penetrasse per un piccolo tratto nel mezzo meno denso prima che avvenga la riflessione. La profondità di penetrazione, che varia da una frazione di lunghezza d'onda a numerose lunghezze d'onda, dipende dalla lunghezza d'onda, dall'indice di rifrazione dei due materiali e dall'angolo di incidenza del fascio rispetto all'interfaccia; la radiazione che penetra è chiamata *onda evanescente*. Se il mezzo meno denso assorbe la radiazione evanescente, si ha una attenuazione del fascio in corrispondenza delle lunghezze d'onda delle bande di assorbimento; questo fenomeno è conosciuto come *riflettanza totale attenuata* (ATR). La Figura 5.1 mostra un dispositivo per le misure di riflettanza totale attenuata.

Il campione è messo a contatto con le due facce opposte di un materiale cristallino, trasparente e ad alto indice di rifrazione. Con opportuni aggiustamenti dell'angolo di incidenza, la radiazione subisce molte riflessioni interne prima di passare dal cristallo al rilevatore e ad ogni riflessione si verifica un assorbimento ed una attenuazione del fascio.

Gli spettri di riflettanza interna sono simili, ma non identici, ai normali spettri di assorbimento infrarosso: in generale si osservano le stesse bande, ma le loro intensità relative sono diverse; inoltre sebbene le assorbanze varino con l'angolo di incidenza, sono però indipendenti dallo spessore del campione in quanto la radiazione penetra nel campione solo per pochi micrometri.



**Figura 4.1:** Dispositivo per la riflessione interna. (a) Campione montato sulla piastra di riflessione; (b) accessorio di riflessione interna.

Uno dei maggiori vantaggi della spettroscopia di riflettanza interna è che, per una grande varietà di composti, l'ottenimento degli spettri di assorbimento richiede una preparazione minima, pressando semplicemente il campione contro la faccia del cristallo.

In questo lavoro di tesi, per la caratterizzazione degli eteropolicomposti sintetizzati in laboratorio, si è utilizzata prevalentemente la spettroscopia ATR.

## **4.2 SPETTROSCOPIA RAMAN**

La tecnica di spettroscopia Raman viene adoperata in particolar modo per identificare le specie presenti all'interno di un composto.

Quando un fascio di radiazioni attraversa un mezzo trasparente, le specie presenti diffondono una parte di esso in tutte le direzioni. Questo fenomeno deriva da transizioni vibrazionali quantizzate delle molecole presenti all'interno di un certo campione, analoghe a quelle associate all'assorbimento infrarosso. Infatti la differenza tra le lunghezze d'onda della radiazione incidente e di quelle diffuse corrisponde a lunghezze d'onda nella regione del medio infrarosso; per una data specie quindi, lo spettro di diffusione Raman e quello di assorbimento infrarosso sono molto simili.

Vi sono tuttavia notevoli differenze tra i tipi di gruppi che sono attivi all'infrarosso e quelli Raman attivi, cosicché le due tecniche sono tra loro complementari più che competitive. Un vantaggio importante degli spettri Raman rispetto a quelli infrarossi è l'assenza di interferenze dovute all'acqua e, quindi, si possono eseguire gli spettri Raman su soluzioni acquose; si possono inoltre utilizzare celle di vetro o quarzo, eliminando in questo modo l'inconveniente dell'uso di finestre di cloruro di sodio o di altri materiali facilmente attaccati dall'umidità atmosferica.

Uno svantaggio nell'utilizzo della spettroscopia Raman era la presenza di interferenze dovute a fluorescenze del campione o delle impurezze contenute nel campione; attualmente questo inconveniente è stato praticamente eliminato con l'uso di una sorgente laser infrarossa e di spettrometri a trasformata di Fourier. La radiazione emessa, infatti non ha energia sufficiente per causare l'eccitazione elettronica delle molecole e pertanto la fluorescenza è impossibile.

### **4.2.1 Teoria della spettroscopia Raman**

Gli spettri Raman sono ottenuti irradiando il campione con una potente sorgente laser di radiazione monocromatica visibile o

infrarossa. Durante l'irradiazione lo spettro della radiazione diffusa viene misurato ad un certo angolo con un opportuno spettrometro.

La radiazione diffusa è di tre tipi, chiamati Stokes, anti-Stokes, Rayleigh; quest'ultima la cui lunghezza d'onda è esattamente quella della sorgente di eccitazione, è molto più intensa delle altre due.

Nella spettroscopia Raman l'eccitazione spettrale viene effettuata con una radiazione di lunghezza d'onda molto diversa dalle bande di assorbimento dell'analita. Quando la radiazione incide su una particella si possono avere due tipi di urto:

- *urto elastico*: il fotone proveniente dalla sorgente non interagisce con la molecola e non si ha emissione di energia;
- *urto anelastico*: il fotone proveniente dalla sorgente interagisce con la molecola e l'incremento energetico che ne deriva è uguale all'energia del fotone  $h\nu$ .

In caso di urto elastico, non si ha effetto Raman, in quanto non si ha emissione di energia poiché la lunghezza d'onda della radiazione incidente è uguale a quella emessa. In questo caso si ha diffusione Rayleigh (Figura 5.2).

In caso di urto anelastico, l'energia emessa dalla molecola, può assumere uno qualunque degli infiniti valori o stati (chiamati stati virtuali) tra lo stato fondamentale e il primo stato elettronico eccitato mostrato nella parte superiore del diagramma (Figura 5.2).

In particolar modo quando la lunghezza d'onda della radiazione incidente è maggiore della lunghezza d'onda della radiazione emessa, si parla di *emissione di Stokes* (l'energia emessa non torna allo stato fondamentale ma assume il primo stato elettronico eccitato). Quando la lunghezza d'onda della radiazione incidente, invece, è minore della lunghezza d'onda della radiazione emessa, si parla di *emissione anti-Stokes* (l'energia emessa torna allo stato fondamentale).

Inoltre le popolazioni relative ai due stadi energetici sono tali per cui l'emissione Stokes è più favorita rispetto a quella anti-Stokes, in quanto a T ambiente il livello fondamentale è quello più popolato.



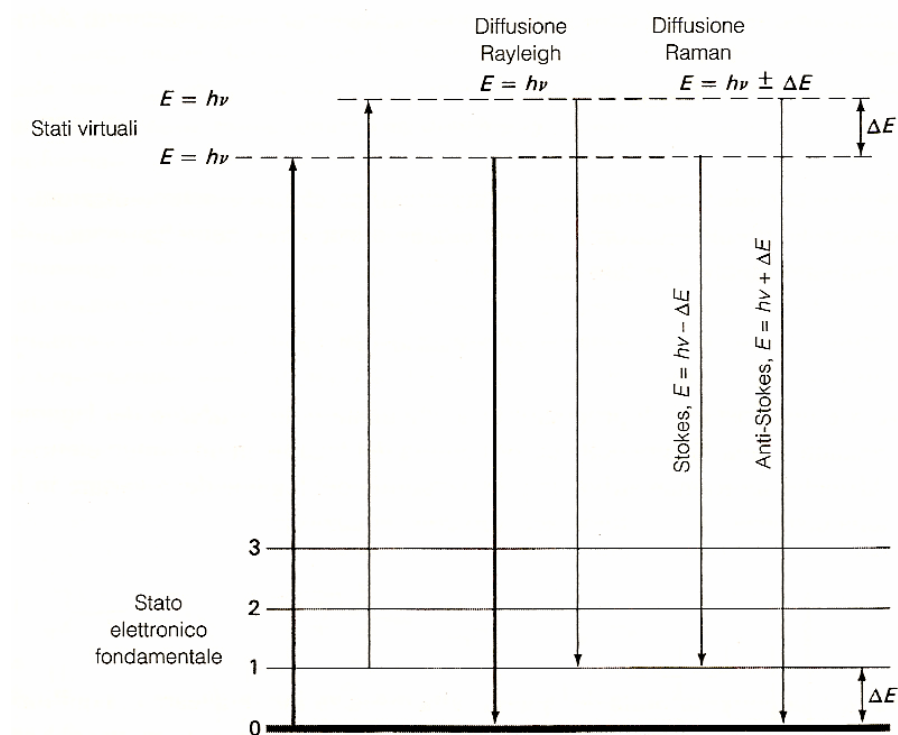


Figura 4.2: *Origine della Diffusione Raman e Rayleigh*

Il rapporto tra le intensità delle righe anti-Stokes e Stokes aumenterà con l'aumentare della temperatura, a causa del fatto che una frazione maggiore di molecole si troverà nel primo stato vibrazionale eccitato. La diffusione Rayleigh ha una probabilità più elevata della diffusione Raman, perché gli eventi più probabili sono proprio il trasferimento di energia a molecole nello stato fondamentale e la remissione di energia con ritorno delle molecole al loro stato fondamentale.

#### 4.2.2 Differenze tra spettroscopia Raman e IR

Sebbene le spettroscopie Raman e infrarossa si basano sui modi vibrazionali di una molecola, il meccanismo fondamentale che le governano deriva da processi che sono intrinsecamente differenti. L'assorbimento infrarosso richiede che un modo vibrazionale della molecola sia associato ad una variazione di dipolo o di distribuzione di carica; solo a questa condizione infatti, una radiazione con la stessa frequenza può interagire con la molecola e promuoverla ad uno stato vibrazionale eccitato. La diffusione Raman invece comporta solo una

distorsione momentanea degli elettroni pertinenti ad un legame della molecola, seguita dalla riemissione della radiazione appena il legame ritorna al suo stato elettronico fondamentale; in tale forma distorta, la molecola è solo temporaneamente polarizzata e si instaura un dipolo indotto istantaneo che si annulla dopo il rilassamento e la riemissione. Per questa fondamentale differenza nel meccanismo, l'attività Raman, per un dato modo vibrazionale, è marcatamente diversa dall'attività infrarossa.

Per esempio una molecola omonucleare, come l'azoto, non ha momento dipolare sia nella sua posizione di equilibrio che quando una vibrazione di stiramento causa una variazione della distanza tra i nuclei; per questo motivo non si può verificare l'assorbimento di una radiazione con questa frequenza vibrazionale. D'altra parte la polarizzabilità del legame tra i due atomi di queste molecole varia periodicamente in fase con le vibrazioni di stiramento e raggiunge il suo valore massimo quando la separazione è massima e quello minimo nel caso opposto; si verifica allora uno spostamento Raman con una frequenza corrispondente a quella del modo vibrazionale [1].

#### **4.2.3 Applicazioni della spettroscopia Raman**

La spettroscopia Raman viene utilizzata in analisi qualitative e quantitative di sistemi inorganici, organici e biologici.

##### 4.2.3.1 Spettri Raman di composti inorganici

La tecnica Raman è spesso superiore a quella infrarossa per l'indagine sui sistemi inorganici, poiché consente di utilizzare soluzioni acquose. Inoltre le energie vibrazionali dei legami metallo-legante sono comprese tra 100 e 700  $\text{cm}^{-1}$  e questa regione è sperimentalmente difficile da studiare nell'infrarosso; queste vibrazioni invece sono Raman attive. Gli studi Raman sono potenzialmente una utile fonte di informazioni sulla composizione, struttura e stabilità dei composti di coordinazione. Per esempio, numerosi complessi degli alogeni e degli alogenoidi danno luogo a spettri Raman e sono quindi adatti ad essere studiati con questa tecnica, come anche i legami metallo-ossigeno.

#### 4.2.3.2 Spettri Raman di composti organici

Gli spettri Raman sono simili a quelli infrarossi poiché presentano delle zone utili per individuare i gruppi funzionali e anche zone delle impronte digitali che permettono di identificare uno specifico composto. Sono disponibili delle tavole di correlazione, che possono essere utilizzate per il riconoscimento dei gruppi funzionali.

Per alcuni tipi di composti organici gli spettri Raman forniscono maggiori informazioni degli spettri infrarossi; per esempio, la vibrazione di stiramento del doppio legame nelle olefine, dà luogo ad un assorbimento infrarosso debole e talvolta non rivelabile, mentre la banda Raman è intensa e la sua posizione dipende dalla natura e dalla geometria dei sostituenti.

### **4.3 RIDUZIONE IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA (TPR)**

La caratterizzazione di solidi, intesa come la conoscenza delle proprietà chimico-fisiche, struttura, superficie e attività, è estremamente importante, particolarmente nel campo dei sistemi catalitici. A tal proposito, possono essere utilizzate le tecniche analitiche a temperatura programmata (TPD/R/O), che sono estremamente utili in quanto permettono di:

- avere una informazione qualitativa del composto analizzato;
- valutare l'influenza dei diversi fattori sulla reattività di un composto conosciuto;
- studiare i cambiamenti della reattività superficiale.

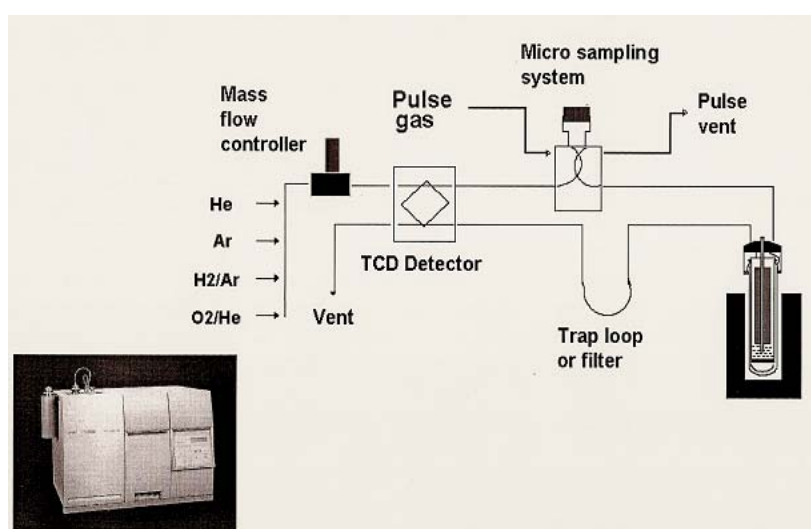
In particolar modo, si adopera la tecnica TPR quando si vuol determinare:

- il numero e la quantità di specie riducibili presenti nel campione analizzato;
- la T di riduzione delle specie riducibili;
- il tipo e il numero di siti attivi presenti sulla superficie catalitica;

- differenti parametri cinetici e termodinamici.
- misure qualitative delle proprietà chimico-fisiche del composto analizzato.

#### **4.3.1 Teoria dell'analisi TPR**

Per determinare il numero delle specie riducibili presenti in un campione e la loro temperatura di riduzione, si utilizza uno strumento TPR schematizzato in Figura 5.3.



**Figura 4.3:** *Strumento TPR*

Lo strumento è costituito da due circuiti differenti e indipendenti:

- circuito per il pretrattamento del campione: prima di essere analizzato, il campione viene trattato con una corrente di gas inerte (solitamente He), per rimuovere dalla sua superficie l'acqua assorbita o eventuali contaminanti presenti;
- circuito di analisi: il campione viene analizzato inviando sulla sua superficie una miscela di gas (solitamente H<sub>2</sub> in Ar al 5-10%).

Il campione da analizzare è introdotto in un reattore a letto fisso posto in un forno, in cui è inserita una termocoppia per il controllo della temperatura. Il gas di interesse (in questo caso H<sub>2</sub>) viene alimentato al

campione attraverso apposite valvole e il suo flusso è stabilizzato da mass flow controller. Il gas passa dapprima nella cella di riferimento del TCD (detector a conducibilità termica) e successivamente, attraversa il letto catalitico nel reattore e interagisce con il campione presente. L'acqua di condensa, formatasi durante la reazione, viene catturata in una *cold trap* percorsa dal gas. Infine il gas entra nella cella di analisi del TCD e la sua composizione è determinata sulla base della sua differenza di temperatura nella cella di riferimento e in quella di analisi.

La quantità di gas consumata durante la reazione è monitorata e registrata su un PC contemporaneamente con la temperatura del campione, analizzata per mezzo della termocoppia localizzata nel letto catalitico. Lo strumento può essere collegato ad un GC-MS per l'analisi quantitativa e qualitativa dei composti formati durante l'analisi.

#### **4.3.2 Informazioni deducibili da uno termogramma TPR**

Da un termogramma TPR è possibile ricavare le seguenti informazioni:

- informazioni qualitative: in base al numero dei picchi TPR ottenuti, si possono determinare non solo il numero delle specie riducibili presenti ma anche il loro stato di ossidazione e la loro temperatura di riduzione. Inoltre dall'andamento del picco TPR, si può capire se durante l'analisi sia stato assorbito o rilasciato  $H_2$ , a seconda che il picco ottenuto sia positivo o negativo.
- Informazioni quantitative: è possibile determinare la quantità di campione ridotta, calcolando di  $H_2$  consumate dall'integrazione dell'area del picco TPR.

#### **4.3.3 Vantaggi e svantaggi della tecnica TPR**

Le tecniche di caratterizzazione TPR è semplice e veloce e assieme alle tecniche TPO e TPD, può fornire un ampio panorama di informazioni legate alle proprietà base di un catalizzatore.

A dispetto della semplicità di questa tecnica, le condizioni di pretrattamento del campione devono essere valutate attentamente e studiate prima di ogni misura e conclusione. L'affidabilità del risultato ottenuto è una diretta conseguenza di un'opportuna scelta del pretrattamento. Bisogna inoltre ricordare, che diversi sono i parametri che possono influenzare i profili TPR rendendo l'analisi non sempre riproducibile e affidabile, in particolare:

- la natura del metallo e del supporto;
- la percentuale del metallo;
- la dimensione degli aggregati metallici;
- la presenza di altri metalli e/o droganti;
- la presenza di altri inquinanti.

Infine errate valutazioni delle proprietà di un catalizzatore possono anche derivare da inadeguati strumenti analitici poiché molte sono le caratteristiche che definiscono la precisione e l'affidabilità dello strumento. Fra i vari parametri strumentali da considerare, la sensibilità è sicuramente uno dei più importanti ma è anche uno dei più complessi da valutare [2].

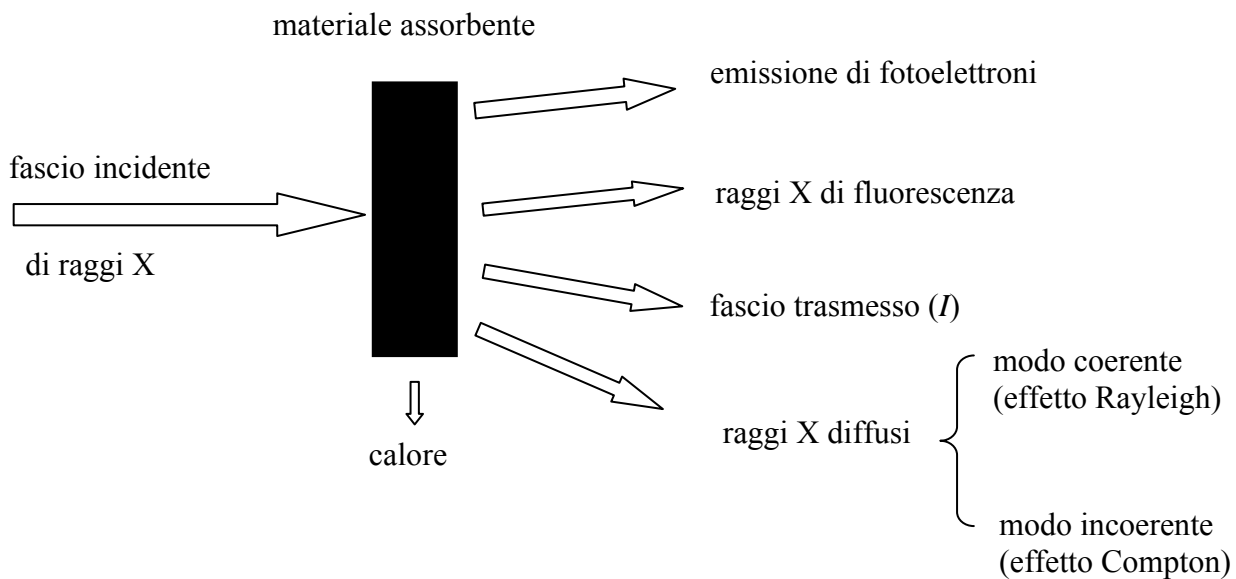
#### **4.4 DIFFRAZIONE DI RAGGI X**

La diffrazione da polveri è una delle più diffuse tecniche di caratterizzazione dei materiali ed è tradizionalmente usata come tecnica di routine per l'analisi diagnostica e quantitativa di fasi cristalline, per la misura accurata dei parametri di cella, per studi di tessitura ed orientazione preferenziale, per l'analisi dell'allargamento dei profili legato alle dimensioni e alla deformazione interna dei cristalli, per misure di stress residuale. La tecnica è utilizzabile anche su materiali solidi metallici, ceramici o polimerici, pertanto la definizione di materiale idoneo riguarda il numero e le dimensioni dei singoli cristallini e non il loro stato di aggregazione. Il campione policristallino ideale consiste di un numero molto elevato di cristallini aventi orientazione statistica, forma sferica e granulometria controllata con dimensioni di 1-2  $\mu\text{m}$  e comunque minori di 10  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4.1 Interazione dei raggi X con la materia

Le grandezze fisiche coinvolte nel processo (Figura 5.4) sono:

- L'intensità, intesa come flusso di particelle per unità di superficie, per unità di tempo.
- L'energia, ricavabile dalla relazione  $E = h\nu$ .
- La diffrazione del vettore d'onda.



**Figura 4.4:** *Processo di interazione dei raggi X con la materia*

I principali tipi di processi che possono avvenire nel momento in cui un fascio di raggi X entra in contatto con un materiale solido sono:

- Deviazione del fascio incidente senza perdita di energia, quindi senza variazione della lunghezza d'onda della radiazione incidente. Questo fenomeno si chiama effetto Rayleigh e consiste in una diffusione elastica o scattering.
- Deviazione con leggera perdita di energia di alcuni fotoni della radiazione incidente. Questo fenomeno è detta diffusione elastica o Compton.
- Parziale assorbimento dei fotoni incidenti da parte degli atomi bersaglio con conseguente aumento della temperatura del

materiale su cui incide la radiazione. Si ha quindi perdita di intensità del fascio trasmesso. Il processo è di adsorbimento e ne derivano effetto fotoelettrico e fluorescenza X.

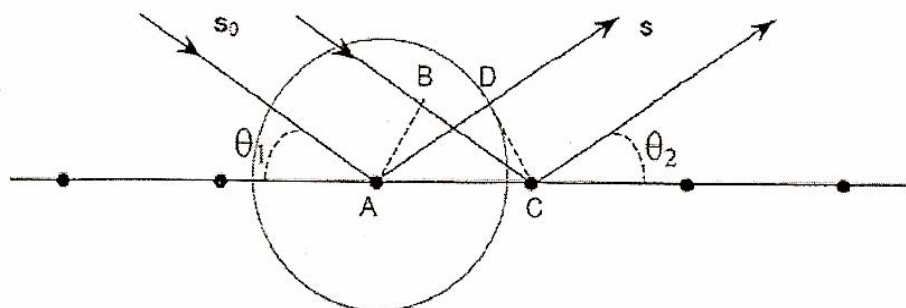
Nel caso dei raggi X la diffusione elastica avviene quasi interamente ad opera degli elettroni.

La diffrazione dei raggi X considera il fenomeno dell'interferenza tra onde e si fonda quindi sul processo di diffusione elastica coerente in cui esiste una precisa relazione di fase fra la radiazione incidente e quella diffusa. Nella diffusione Compton, trascurabile per atomi pesanti e solidi, e per altre radiazioni emesse durante l'interazione raggi X-materia non esiste tale rigorosa relazione, per cui si parla complessivamente di radiazione incoerente. La presenza di radiazione incoerente è una delle componenti del disturbo di fondo in un esperimento di diffrazione dei raggi X.

#### **4.4.2 Equazione di Bragg**

Le condizioni per la diffrazione sono ricavabili considerando la riflessione dei raggi X da piani reticolari infinitamente estesi.

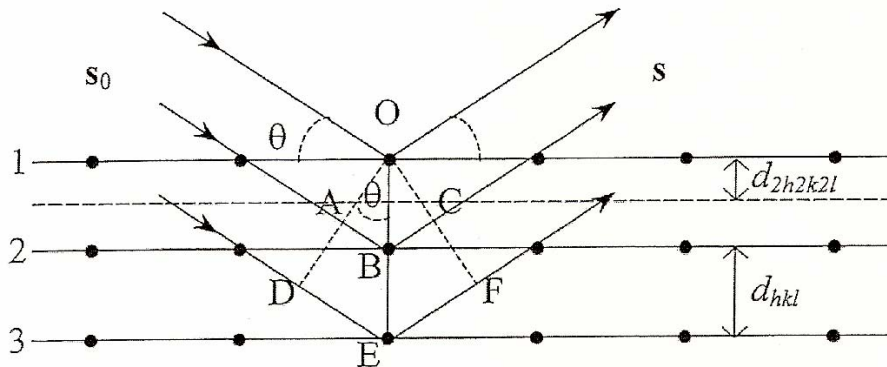
Considerando un fascio di raggi X paralleli e monocromatici, di lunghezza d'onda  $\lambda$ , incidente su un piano reticolare (Figura 5.5), si potrà verificare un'interferenza costruttiva solo per  $\theta_1$  (angolo di incidenza) uguale a  $\theta_2$  (angolo di riflessione).



**Figura 4.5:** Fascio di raggi X incidente su un piano reticolare



I cristalli sono relativamente trasparenti ai raggi X per cui la riflessione avviene anche sulla successione di piani reticolari sottostanti al primo (Figura 5.6).



**Figura 4.6 :** Riflessione di raggi X da una serie di piani reticolari

Si ha interferenza costruttiva solo se la differenza di cammino ottico fra i raggi riflessi è uguale ad un numero intero  $n$  di lunghezze d'onda:  $AB + BC = n_1\lambda$  dal piano 2;  $DE + EF = n_2\lambda$  dal piano 3.

Con semplici considerazioni matematiche applicate alle espressioni precedenti, si ottiene la legge di Bragg nella sua formula più classica che è riportata di seguito:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta$$

in cui  $n$  è un numero intero ed è detto ordine di diffrazione.

Il limite di risoluzione deriva dalla considerazione che  $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$  da cui discende  $|\sin\theta| \leq 1$  e quindi  $d \geq \lambda/2$  che è appunto il limite di risoluzione.

#### **4.4.3 Quantità osservabili su uno spettro di diffrazione**

I dati grezzi raccolti tramite un moderno diffrattometro automatico si presentano sotto forma di una lista di valori di intensità al corrispondente valore dell'angolo di diffrazione ( $2\theta_i$ ). In generale, da un profilo di diffrazione da polveri possiamo ottenere quattro gruppi di osservabili:

1. Posizione del picco di diffrazione

2. Funzioni di forma di picco
3. Intensità di picco
4. Fondo sottostante ai picchi

#### 4.4.3.1 Posizione dei picchi

La posizione dei picchi dipende unicamente dalla cella elementare del materiale in esame a meno di errori sistematici strumentali (posizione del “ $2\theta$  –zero”, ecc), aberrazioni di profilo (errori dovuti a spostamenti del campione, trasparenza assorbimento ecc.). La determinazione delle costanti di cella con elevata precisione è una delle principali applicazioni della diffrazione di polveri che necessita solo delle posizioni di picco misurate con accuratezza. Su questo dato si basa anche l’uso della diffrazione ai fini diagnostici per il riconoscimento di una fase pura nella miscela policristallina.

#### 4.4.3.2 Funzioni di profilo dei picchi

I riflessi di Bragg in un cristallo ideale, cioè perfetto ed infinito, sono rappresentabili da funzioni “delta di Dirac” per cui l’intensità diffratta è diversa da zero solo al valore esatto di  $2\theta$  che soddisfa l’equazione di Bragg per un determinato valore di  $d$ . Nei cristallini reali questa condizione non si verifica in quanto un cristallo ha dimensione finite e ciò comporta un allargamento dei nodi di diffrazione del reticolo. L’allargamento del profilo viene comunemente quantificato attraverso la larghezza a mezza altezza del picco.

La finezza dei cristalli costituisce quindi una causa di allargamento del picco di diffrazione, ma non è l’unica. Possiamo suddividere le cause di allargamento del picco in due gruppi:

- Effetti legati alla tecnica di misura (dispersione della lunghezza d’onda del fascio incidente, caratteristiche intrinseche del diffrattometro, aberrazioni di profilo).
- Caratteristiche microstrutturali del campione (dimensione e deformazione interna dei cristallini).

Ai due tipi di contributi sono associate due distinte componenti della funzione di profilo il quale è descrivibile come un prodotto di convoluzione delle due componenti.

La conseguenza dell'allargamento del profilo di diffrazione è che l'informazione su  $d$  e  $I$  (intensità integrata) per un certo riflesso è distribuita su più punti e che nel caso di sovrapposizione dei riflessi adiacenti, uno stesso punto può contenere informazioni di  $d$  e  $I$  di più riflessi

#### 4.4.3.3 Intensità dei picchi

L'intensità diffratta di ciascun riflesso in un campione policristallino è quella che si ottiene dall'integrazione dell'area di ciascun picco, tenuto conto della funzione di profilo, e sottratta del contributo del fondo. Per picchi sovrapposti è necessario ricorrere ad una modellazione di profilo. Una approssimazione, seppur grossolana, dell'intensità associata a ciascun picco viene comunemente estratta come valore massimo dei conteggi al corrispondente valore di  $2\theta_{\text{Bragg}}$ . Le intensità diffratte da ciascuna fase in un campione polifasico sono proporzionali alla frazione di quella fase e questo permette di utilizzare la diffrazione da polveri anche per analisi quantitative modali.

#### 4.4.3.4 Intensità del fondo

Si tratta della parte meno interessante di uno spettro di diffrazione e gli strumenti sono progettati per ridurre l'entità ed esaltare il rapporto picco/fondo. Anche per il fondo è possibile riconoscere due contributi:

- Fondo strumentale: deriva da radiazioni spurie in un fascio approssimativamente monocromatico, dal portacampione, dal rumore elettronico del rivelatore, ecc.
- Fondo da campione: deriva dagli altri processi (oltre la diffusione elastica) coinvolti nella interazione dei raggi X con la materia o dall'aria o da altre specifiche caratteristiche del campione come ordinamento a corto raggio e clustering.

#### **4.4.4 Informazioni deducibili da uno spettro di diffrazione**

- Identificazione del campione: si basa sia sulla misura delle posizioni che su quelle delle intensità dei picchi. Se ne ricava una lista di posizioni angolari ( $2\theta$ ) dei picchi e corrispondenti intensità relative ( $I$ ), ottenute normalizzando a 100 rispetto al picco più intenso. Successivamente, nota la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti, i valori angolari vengono convertiti tramite l'equazione di Bragg in valori delle distanze interplanari ( $d$ ). La lista ( $d, I$ ) così ottenuta viene confrontata con uno schedario e si identifica il composto o il minerale analizzato per analogia.
- Determinazione della cella elementare: riguarda una fase incognita di cui non sono disponibili informazioni sul database. In questo caso sono necessari valori delle distanze interplanari misurate con estrema accuratezza. Per ottenere queste accuratezze è spesso necessario aggiungere al campione uno standard interno. Il passo successivo è quello della cosiddetta autoindicizzazione che permette contemporaneamente di ricavare i parametri di cella, determinare il gruppo spaziale ed assegnare gli indici di Miller ai vari riflessi.
- Microstruttura: si deduce dalla funzione di forma del profilo. Come già ricordato, il campione contribuisce all'allargamento del profilo in due modi:
  - a. Dimensione dei cristalli: il picco di diffrazione si allarga al diminuire dei domini di diffrazione coerente all'interno dei singoli grani.
  - b. Microstrain: legato a deformazione reticolari che si riflettono in variazioni locali della distanza interplanare media  $d$ . Tali variazioni sono conseguenza di deformazioni cristalline non uniforme indotte da sforzi esterni, difetti reticolari o fluttuazioni locali di composizione per effetto di sostituzioni isomorfe.

La determinazione di valori accurati delle dimensioni dei cristalli e delle deformazioni reticolari è una operazione non immediata, anche perché entrambe le due componenti possono coesistere nello stesso campione. I metodi utilizzati si basano sulla analisi di Fourier dei singoli profili oppure sulla creazione di modelli di profilo con opportune funzioni analitiche.

In particolar modo, in questo lavoro di tesi la tecnica a diffrazione a raggi X è stata adoperata per identificare i campioni sintetizzati in laboratorio.

## **Bibliografia**

- [1] Skoog/Leary, “Chimica analitica strumentale”; Edises, 2000.
- [2] L. Lucarelli, “Tecnica TPR nello studio di superficie attivate”, *La Chimica e l’Industria*, Vol 82, 675, Luglio/Agosto 2000.



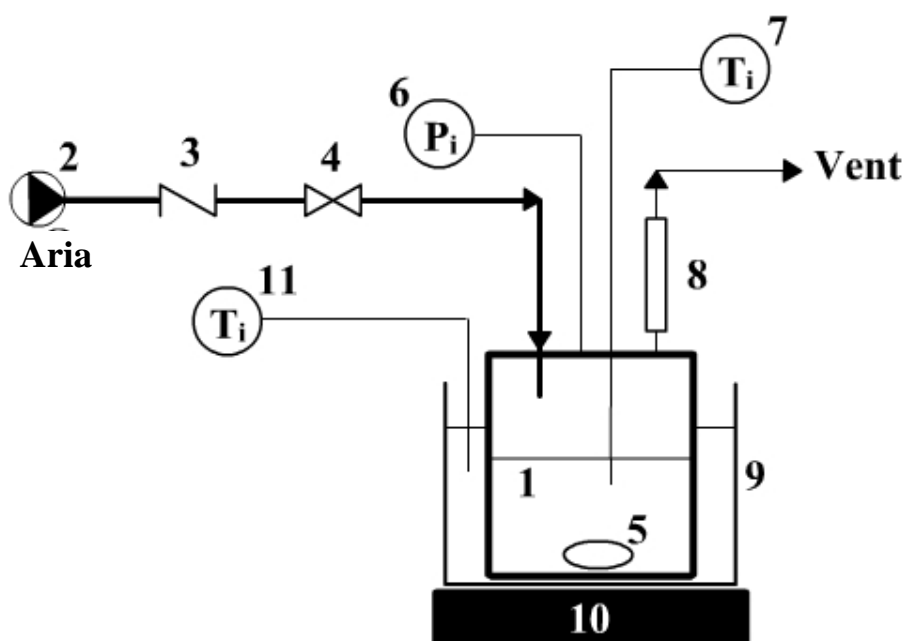
## 5

## PARTE SPERIMENTALE

## 5.1 IMPIANTO DI LABORATORIO CON ARIA STATICA

Obiettivo di questa prima parte di lavoro di dottorato è stato lo studio della sintesi di acido adipico mediante ossidazione di cicloesanone con ossigeno, con catalizzatori a base di eteropolicomposti di Keggin.

Inizialmente le prove di reattività sono state condotte utilizzando un impianto discontinuo riportato in figura 5.1.



**Figura 5.1 :** Schema dell'impianto di laboratorio con aria statica

- |                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| 1. Autoclave                         | 7. Termocoppia                                  |
| 2. Alimentazione Aria                | 8. Disco di rottura                             |
| 3. Valvola di non ritorno            | 9. Bagno d'olio di silicone                     |
| 4. Valvola di chiusura alimentazione | 10. Piastra riscaldante con agitatore magnetico |
| 5. Ancoretta                         | 11. Termometro                                  |
| 6. Misuratore di pressione           |   |



La miscela di reazione liquida viene caricata in autoclave (1) e mantenuta in agitazione da un'ancoretta (5) per ottimizzare al massimo il contatto tra cicloesano (substrato reagente), catalizzatore ed agente ossidante (ossigeno/aria). L'agitazione, infatti, se mantenuta sufficientemente vigorosa, crea un vortice nel liquido con una zona di depressione nel cuore, in grado di risucchiare nel liquido l'aria (e quindi l'ossigeno) presente nel cielo del reattore.

La temperatura della miscela di reazione è controllata da una termocoppia (7) e mantenuta costante dal bagno d'olio di silicone (9) posto sulla piastra riscaldante con agitatore magnetico (10).

La linea di alimentazione dell'ossidante (2) è provvista di due valvole: la prima (3) di non ritorno e la seconda (4) di intercettazione. In particolare, quella di non ritorno, svolge due funzioni di fondamentale importanza: la prima, di sicurezza, impedendo l'eventuale ritorno in bombola della miscela di reazione; la seconda, di processo, consentendo la rialimentazione di ossidante fresco in seguito ad un consumo con conseguente calo di pressione in autoclave.

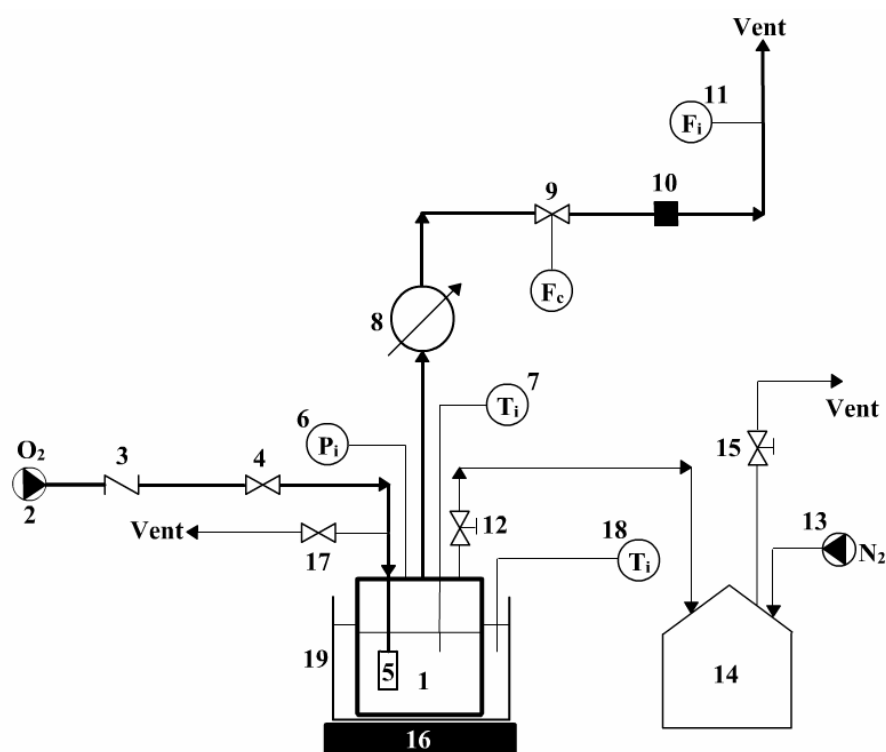
Il disco di rottura (8), tarato a 10 bar, mantiene in sicurezza l'impianto scaricando al vent la miscela di reazione una volta superata accidentalmente quella pressione, prevenendo l'esplosione ben più pericolosa dell'autoclave in vetro capace di resistere a pressioni di poco superiori proprio a 10 bar.

## **5.2 L'IMPIANTO DI LABORATORIO**

La maggior parte delle prove di reattività sono state però condotte in un impianto semicontinuo, schematizzato in Figura 5.2, nato come un'evoluzione dell'impianto discontinuo mostrato nella pagina precedente.

Un reattore di questo tipo, nell'ipotesi di comportamento ideale, è in pratica una combinazione del reattore batch (in relazione al reagente cicloesano) e del reattore CSTR (in relazione al reagente ossigeno).

La miscela cicloesanonone/acqua viene caricata in autoclave ad inizio reazione mentre l'ossigeno viene alimentato in continuo.



**Figura 5.2 :** Schema dell'impianto di laboratorio, reattore semicontinuo

- |  |                                  |
|--|----------------------------------|
| 1. Autoclave                           | 11. Flussimetro                  |
| 2. Alimentazione O <sub>2</sub> o Aria | 12. Disco di rottura             |
| 3. Valvola di non ritorno              | 13. Alimentazione N <sub>2</sub> |
| 4. Valvola a due vie                   | 14. Polmone di sicurezza         |
| 5. Gorgogliatore con setto poroso      | 15. Disco di rottura             |
| 6. Indicatore di pressione             | 16. Piastra riscaldante          |
| 7. Termocoppia                         | 17. Valvola depressurizzazione   |
| 8. Refrigerante                        | 18. Termometro                   |
| 9. Valvola micrometrica                | 19. Bagno d'olio di silicone     |
| 10. Punto di prelievo gas              |                                  |

La miscela di reazione liquida è caricata in un'autoclave di vetro (1), in cui sono immerse una termocoppia (7) per il controllo della temperatura ed un gorgogliatore con setto poroso (5), attraverso il quale l'ossigeno proveniente dalla linea (2), è alimentato in autoclave. La linea di alimentazione dell'ossigeno è costituita da due valvole: una valvola di non ritorno (3), necessaria per impedire il ritorno in bombola dell'ossigeno ed una valvola di intercettazione (4), necessaria per determinare l'ingresso o meno dell'ossigeno in autoclave, a seconda che sia aperta o chiusa. La temperatura all'interno dell'autoclave è mantenuta costante dal bagno d'olio di silicone (19) in cui l'autoclave è immersa ed è controllata oltre che dalla termocoppia (7), anche dal termometro a mercurio (18). La pressione invece, è monitorata attraverso un manometro (6).

Il flusso di gas in uscita dall'autoclave, passa attraverso una serpentina refrigerante (8), immersa in un bagno di glicole etilenico, mantenuto ad una temperatura di -15°C da un criostato, al fine di abbattere i vapori di substrato reagente trascinati dal flusso stesso.

La portata del gas è controllata da una valvola micrometrica (9) e misurata con un flussimetro (11). L'inserimento in linea di un punto di prelievo gas (10), permette il campionamento dei gas e l'analisi quantitativa.

Dal momento che si utilizza ossigeno puro, come agente ossidante, l'impianto è dotato di un sistema di sicurezza allo scopo di rendere minimo il coefficiente di magnitudo in caso di esplosione del sistema.

Il disco di rottura (12), già in dote all'autoclave al momento dell'acquisto, è collegato, attraverso una linea d'acciaio, ad un polmone di sicurezza (14), che è mantenuto in atmosfera di inerte da N<sub>2</sub> (13). Il polmone è attrezzato con una linea di sfogo al vent provvista di valvola di non ritorno (15) ed è posto all'interno di un secondo serbatoio contenente sabbia per attutire la forza d'urto causata dall'eventuale esplosione.

### 5.3 CONDIZIONI OPERATIVE

Dopo una serie di reattività si è deciso di operare nelle seguenti condizioni operative:

**a) L'utilizzo di acqua** come solvente di reazione: in un'autoclave da 50 ml si caricano 25 ml di cicloesano (reagente) e 25 ml di acqua (solvente), in rapporto volumetrico pari a 1/1. La miscela liquida è bifasica e rimane tale anche nelle condizioni di reazione; il sistema viene fortemente agitato, per permettere la formazione di una sorta di emulsione. I catalizzatori utilizzati sono solubili in acqua; in realtà, quando si miscelano il cicloesano, l'acqua ed il catalizzatore, quest'ultimo forma un complesso con il reagente e si porta quasi completamente in fase organica, dove avviene la reazione.

A livello industriale, l'utilizzo di un solvente è necessario per diluire il calore della reazione ( $\Delta H_{298}^\circ = -196$  Kcal/mole di acido adipico) ed evitare innalzamenti della temperatura di reazione che potrebbero portare non solo alla formazione di sottoprodotti, ma anche ad una maggiore evaporazione del cicloesano ed alla formazione di miscele infiammabili in fase gas, in quanto il run-away termico della reazione può avvenire se la temperatura supera i 150°C. In questo caso l'acqua costituisce il solvente meno problematico, per ovvi motivi di non tossicità e di economicità. Sebbene nell'apparato di laboratorio l'utilizzo di un solvente non è strettamente necessario, in quanto i volumi sono piccoli ed il calore di reazione viene efficacemente smaltito, si è preferito realizzare prove in condizioni il più vicino possibili a quelle che eventualmente si utilizzerebbero a livello industriale. Un ulteriore vantaggio dell'acqua è che gli acidi dicarbossilici sono molto più solubili in essa di quanto non lo siano in cicloesano, per cui in pratica si avrebbe una separazione dei prodotti già direttamente nel reattore.

**b) L'utilizzo di O<sub>2</sub> al 100%** come ossidante: le prove sperimentali dimostrano che utilizzando ossigeno puro come ossidante, si ottengono conversioni di cicloesano maggiori rispetto a quelle

ottenute con ossigeno diluito. Pertanto si è utilizzato come ossidante  $O_2$  al 100% mantenendo la portata del gas a  $300\text{ cm}^3/\text{min}$ .

**c) Eteropolicomposti di Keggin come catalizzatori:** la maggior parte delle prove di reattività, sono state condotte utilizzando come catalizzatore, eteropolicomposti di Keggin, avente composizione  $H^{(3n+1)}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]^{(3+n)-}$ . Questi sistemi possiedono caratteristiche uniche di reattività; infatti sono sia forti acidi di Brønsted, sia forti ossidanti. Pertanto sono stati studiati come catalizzatori di tipo acido, di ossidazione e come catalizzatori multifunzionali. Si è scelto di studiare la reattività di questi composti quali catalizzatori per la reazione di ossidazione di cicloesanone ad acido adipico, sia perché non sono stati ancora riportati in letteratura studi completi sul loro utilizzo per questo tipo di reazione, sia perché è noto che eteropolicomposti di Keggin sono in grado di dar luogo ad un'apertura ossidativa di cicloalcheni. Sono inoltre tra i pochissimi sistemi in grado di agire da effettivi catalizzatori di ossidazione selettiva con  $O_2$  in condizioni di reazione relativamente blande, cioè di dar luogo a reversibilità redox in presenza di un substrato organico come agente riducente e di ossigeno molecolare come agente ossidante.

Le prove catalitiche sono state realizzate caricando 0.5 mmol di poliossometallato; il rapporto molare tra il cicloesanone e catalizzatore è pari a 480; il rapporto in peso è invece pari a 30.

Sono stati provati i seguenti catalizzatori:

- $H_3PMo_{12}O_{40}$
- $H_4PMo_{11}VO_{40}$
- $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$
- $K_3PMo_{12}O_{40}$
- $K_4PMo_{11}VO_{40}$
- $K_5PMo_{10}V_2O_{40}$
- $(NH_4)_4PMo_{11}VO_{40}$
- $Pd_{2,5}PMo_{10}V_2O_{40}$
- $Cs_4PMo_{11}VO_{40}$
- $(NBu_4)_4PMo_{11}VO_{40}$
- $VOHPMo_{12}O_{40}$

- $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_{40}$
- $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{VSb}_{0.25}\text{O}_{40}$
- $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{FeO}_{40}$

**d) Tempo, temperatura, pressione:** i risultati ottimali, in termini di maggior resa e selettività in adipico, si sono ottenuti operando ad una temperatura di 70°C, per 6 ore ad una pressione pari a 4 bar. Dunque, la maggior parte delle prove di reattività sono state effettuate mantenendo queste condizioni operative.

## 5.4 DESCRIZIONE DEL SISTEMA ANALITICO

Il metodo analitico messo a punto per la determinazione dei prodotti di reazione risulta piuttosto lungo e complesso; gli acidi dicarbossilici, infatti, per essere analizzati con gas cromatografia devono essere prima esterificati. Il sistema è ulteriormente complicato per il fatto, che non si è riusciti, almeno per il momento, a separare il catalizzatore (eteropolicomposti di Keggin sono solubili) dalla miscela di reazione. L'analisi della miscela di reazione viene sempre effettuata al termine della reazione seguendo una procedura standard, ottimizzata allo scopo di renderla il più possibile riproducibile ed attendibile indipendentemente dalle condizioni operative impiegate e dai catalizzatori utilizzati.

### 5.4.1 Evaporazione al rotavapor

La prima fase della preparazione del campione è il recupero della miscela di reazione scaricata tal quale dall'autoclave. Per eliminare totalmente la componente liquida in essa presente, la miscela di reazione viene portata a secco al rotavapor: questa operazione permette di ottenere un solido di colore blu scuro (tipico degli HPA-n nella forma ridotta, cosiddetti *reduced-blues*) contenente i prodotti di reazione, il catalizzatore e tracce di cicloesano. L'eliminazione completa dell'acqua è condizione necessaria per ottenere rese elevate durante la fase successiva di esterificazione dei prodotti.

L'eliminazione del catalizzatore dalla miscela contenente i prodotti, rimane ancora adesso un grande problema, anche se prove di laboratorio, hanno dimostrato che non interferisce con la buona riuscita della procedura analitica.

#### **5.4.2 Esterificazione**

La fase di esterificazione è resa necessaria per l'impossibilità di iniettare gli acidi dicarbossilici al GC-MS che polimerizzerebbero sull'iniettore danneggiandolo e rendendo l'analisi non quantitativa.

L'esterificazione è eseguita aggiungendo al solido ottenuto dal rotavapor un largo eccesso stechiometrico (2:1) di una soluzione commerciale al 14%wt di  $\text{BF}_3$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . La reazione è condotta per un'ora all'interno di un pallone da rotavapor con tappo a vite (al fine di non perdere gli esteri formati, notoriamente volatili) mantenuto in un bagno di acqua termostato a  $60^\circ\text{C}$ .

#### **5.4.3 Estrazione degli esteri**

Terminata la reazione di esterificazione e riportata a temperatura ambiente la miscela di reazione, si procede all'estrazione degli esteri con n-esano in un imbuto separatore.

La miscela esterificata, contenente ora  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , catalizzatore e gli esteri metilici degli acidi di carbossilici, è posta all'interno di un imbuto separatore e messa a contatto con n-esano di purezza maggiore del 95%. Effettuando estrazioni successive con 12-13 aliquote da 40 ml ciascuna di n-esano, tutti gli esteri vengono estratti e con essi, tutti gli eventuali prodotti di reazione apolari, tra i quali gli esteri metilici degli acidi monocarbossilici.

L'estrazione è resa necessaria per l'impossibilità di iniettare al GC-MS la miscela tal quale perché contenente i metalli derivanti dal catalizzatore e  $\text{BF}_3$ , fortemente dannosi per la vita della colonna.

#### **5.4.4 Analisi del campione al GC-MS**

La soluzione organica in n-esano, contenente tutti i prodotti di interesse (A), viene analizzata con un GC-MS.

L'analisi del campione viene effettuata nel seguente modo:

1. si prelevano 0.4 ml di soluzione A con una pipetta tarata da 0.5 ml;
2. si diluisce la soluzione con n-esano fino ad un volume totale pari a 5 ml;
3. si aggiungono 10  $\mu$ l di decano utilizzato come standard interno;
4. si prelevano con una siringa da liquidi 0.5  $\mu$ l di campione e si iniettano in colonna.

L'analisi quantitativa del campione iniettato è effettuata integrando i valori delle aree in uscita dal gas-cromatogramma ed inserendo tali valori nelle rette di taratura preparate per ogni composto da determinare.

#### 5.4.4.1 Descrizione del GC-MS utilizzato

Lo strumento utilizzato è un GC-MS della Agilent serie 6890N dotato di una colonna HP5 (5% fenil-metil-silicone) lunga 30 m e di diametro pari a 0.25  $\mu$ m.

L'identificazione dei picchi ottenuti nel cromatogramma, è effettuato dal software dello strumento confrontando gli spettri di massa del campione con quelli presenti nella libreria NIST.

Il programma di temperatura del forno impostato per le analisi è il seguente:

- 2 minuti a 50°C;
- incremento di 10°C/min fino a 280 °C.

#### **5.4.5 Analisi dei gas al GC**

L'analisi della corrente gassosa in uscita dal reattore, è di fondamentale importanza poiché permette la quantificazione dei CO<sub>x</sub> dovuti alla combustione totale o alla decarbossilazione dei prodotti di reazione.

Il prelievo di tale corrente gassosa è effettuato dal punto di prelievo gas (10 in Figura 5.1) utilizzando una siringa dedicata da 500  $\mu$ l ed iniettando il contenuto al GC. Il calcolo della quantità di CO<sub>x</sub> prodotti,



è ovviamente dipendente sia dalla quantità di gas prelevata che dalla velocità del flusso che esce dal reattore: per questo motivo il flusso deve essere monitorato durante l'intera reazione.

#### 5.4.5.1 Descrizione del GC utilizzato

L'analisi gascromatografica è effettuata utilizzando un gas cromatografo Varian con una colonna impaccata Carbosieve SII lunga 2 m, la cui fase stazionaria è costituita da setacci di carbone attivo (mesh comprese tra 80-100). La colonna impaccata, nella quale vengono separati CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> sulla base delle dimensioni molecolari, è collegata ad un detector a termococonducibilità (TCD). Il carrier gas è elio.

Il programma di temperatura del forno impostato per le analisi è il seguente:

- sette minuti a 40°C;
- incremento di 30°C/min fino a 220°C;
- isoterma finale a 220°C per dieci minuti.

## **5.5 SINTESI DEI CATALIZZATORI**

La maggior parte degli eteropolicomposti utilizzati in questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati in laboratorio, fatta eccezione per i sali ammoniacali (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>Sb<sub>0.25</sub>O<sub>40</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>VSb<sub>0.25</sub>O<sub>40</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>FeO<sub>40</sub>, già presenti in laboratorio in quanto adoperati in altri progetti di ricerca.

Di seguito vengono riportate le metodiche di sintesi per ciascun composto.

### **5.5.1 Sintesi del H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>**

[1] A 420ml di una soluzione acquosa di Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (2.85M) vengono aggiunti successivamente 6,8 ml di H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85% m/m) e 284 ml di HClO<sub>4</sub> (12 M). La soluzione calda assume un colore giallo e si nota la precipitazione di un solido, il sale disodico Na<sub>2</sub>H[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].

Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, la soluzione viene filtrata ed il precipitato raccolto (circa 250g) può essere asciugato in

stufa per eliminare l'acqua in eccesso.

Il sale è poi ricristallizzato da una miscela etere/acqua (40ml/200ml) ottenendo circa 180g di un precipitato verdastro.

La sintesi del  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  viene effettuata solubilizzando il sale sodico, appena riscristallizzato, in 200 ml di acqua acidificata con 50ml di HCl 12M e procedendo con l'estrazione dell'acido con etere. La fase densa formata dopo l'aggiunta di 300ml di eteredietilico, viene separata dalla più leggera fase acquosa soprastante ed essiccata al rotavapor.

Il solido ottenuto è quindi essiccato in stufa a 70-80°C.

### 5.5.2 Sintesi del $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ e del $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$

[2] Si sciolgono 0.015 mol di  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in 25 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  e 0.025 mol di  $\text{NaVO}_3$  in 25 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  bollente (per dissolvere completamente il solido); le due soluzioni vengono miscelate e la soluzione risultante viene raffreddata ed acidificata con 1 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A questa miscela viene aggiunta una soluzione di  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.14 mol) disciolto in 50ml di  $\text{H}_2\text{O}$ . Alla soluzione finale si aggiunge goccia a goccia acido solforico (20 ml) sotto vigorosa agitazione. A pH acido si forma l'eteropoliacido che viene estratto con etere etilico: si forma un complesso tra il composto e l'etere etilico, di densità intermedia tra l'etere e l'acqua. Si separa lo strato intermedio contenente il complesso. Per eliminare completamente l'etere dal Keggim estratto, si lascia evaporare il solvente al rotavapor ed il solido ottenuto viene messo in stufa per 12 ore a 120°C.

Il composto  $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$  si prepara nello stesso modo raddoppiando il numero di moli di  $\text{NaVO}_3$ .

### 5.5.3 Sintesi del $\text{Pd}_{2,5}\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$

[3] 2 g di HPA-n vengono disciolti in 25 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  distillata ed addizionati con 0,4 g di  $\text{BaCO}_3$ , quantitativo stechiometricamente equivalente alle moli di palladio necessarie per la sintesi.

La sospensione ottenuta, viene scaldata a 80°C al fine di solubilizzare il bario come idrossido eliminando  $\text{CO}_2$ .

Parallelamente, una quantità stechiometrica di  $\text{PdSO}_4$  (0,4 g) è disciolta in 25 ml d'acqua ed aggiunta alla soluzione contenente l'HPA-n ed il  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  che porta alla formazione di un precipitato bianco.

Il solido formato,  $\text{BaSO}_4$ , è separato dalla soluzione per semplice filtrazione.

Le acque madri, ora limpide e contenenti il sale di palladio dell'eteropoliacido, vengono poste in un pallone e portate a secco per evaporazione sotto vuoto al rotavapor.

Si ottiene così un solido il cui colore può variare a seconda della composizione chimica: verde scuro per il  $\text{Pd}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , marrone scuro per il  $\text{Pd}_{2,5}\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ , e verde rossastro per il  $\text{Pd}_3\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ . Il composto ottenuto dalla nostra sintesi era di color marron scuro tipico dell'eteropolicomposto con 2 atomi di vanadio sostituzionali.

#### 5.5.4 Sintesi del $\text{K}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ e del $\text{K}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$

[4] I sali di K ( $\text{K}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  e del  $\text{K}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ ) sono preparati scambiando i protoni dei rispetti HPA, con i cationi  $\text{K}^+$  derivanti dal nitrato di potassio.

In 10 ml di acqua distillata si sciolgono 0.0017 mol di  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ . Si aggiungono 0.0067 mol di  $\text{KNO}_3$ , corrispondente alla quantità stechiometrica necessaria per la sostituzione dei protoni acidi con i cationi  $\text{K}^+$  (il rapporto molare HPA: $\text{KNO}_3$  è 1:4).

La soluzione risultante viene scaldata per circa 1 h a  $80^\circ\text{C}$  sotto agitazione. Si forma un precipitato arancione che viene separato dalla soluzione per semplice filtrazione. Il solido viene lavato con una piccola quantità di acqua e lasciato asciugare all'aria.

Il composto  $\text{K}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ , viene preparato nello stesso modo: si sciolgono 0.0017 mol di  $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$  e si aggiungono 0.0085 mol di  $\text{KNO}_3$  (il rapporto molare HPA:  $\text{KNO}_3$  è 1:5).

### 5.5.5 Sintesi del $(\text{NH}_4)_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

[4] Il sale di ammonio dell'eteropoliacido  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  è preparato a partire dal corrispettivo HPA e dal  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ . In particolar modo si sciolgono 0.0017 mol di  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  in 10 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  distillata e si aggiungono 0.0067 mol di  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ , corrispondente alla quantità stechiometrica necessaria per la sostituzione dei protoni acidi con i cationi  $\text{NH}_4^+$  (il rapporto molare HPA:  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  è 1:4).

La soluzione risultante viene scaldata per circa 1 h a  $80^\circ\text{C}$  sotto agitazione. Si forma un precipitato arancione che viene separato dalla soluzione per semplice filtrazione. Il solido viene lavato con una piccola quantità di acqua e lasciato asciugare all'aria a temperatura ambiente.

### 5.5.6 Sintesi del $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

[5] Il sale di cesio dell'eteropoliacido  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  è preparato a partire dal corrispettivo HPA e dal  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .

Si sciolgono 0.0017 mol di  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  in 12 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  distillata e si aggiunge una quantità stechiometrica di  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (0.0024 mol), necessaria per la sostituzione dei protoni acidi con i cationi  $\text{Cs}^+$  (il rapporto molare HPA:  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  è 1:2).

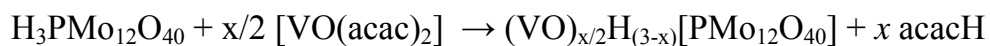
Si forma un precipitato verde, con conseguente generazione di  $\text{CO}_2$ .

### 5.5.7 Sintesi del $(\text{NBu}_4)_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

[6] 10 ml di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1M) vengono aggiunti ad una miscela contenente 120 ml di  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  e 10.9 ml di  $\text{NaVO}_3$  (1M), 18 ml di  $\text{HNO}_3$  (13 M) e 100 ml di 1,4-diossano. La soluzione risultante di colore giallo, viene precipitata aggiungendo 10 g di  $\text{NBu}_4\text{Br}$  in 10 ml di  $\text{H}_2\text{O}$ . Dopo la filtrazione, il solido giallo, viene trattato con 100 ml di acqua bollente, filtrato nuovamente e lavato con acqua, etanolo ed etere. Si ottengono circa 20 g di prodotto che viene lasciato ricristallizzare in acetone.

### 5.5.8 Sintesi del VOHPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

[7] Il Vanadilmolibdofosfato viene sintetizzato scambiando i protoni acidi del H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> con i cationi VO<sup>2+</sup> derivanti dal complesso vanadilacetilacetionato. La reazione di scambio è la seguente:



Si prepara una soluzione  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L a 25°C, di vanadilacetilacetionato in toluene. A questa vengono aggiunti 2.75 g di H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. La miscela risultante è tenuta sotto agitazione per 30 minuti. Si forma un precipitato verde che viene separato dalla soluzione per semplice filtrazione. Il solido viene lavato con toluene e lasciato asciugare all'aria a temperatura ambiente.

## 5.6 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI

I catalizzatori sintetizzati sono stati caratterizzati adoperando le strumentazioni di seguito riportate.

### 5.6.1 Analisi spettroscopica Raman

L'analisi è stata effettuata utilizzando un apparecchio Renishaw sistema 1000, dotato di microscopio Leica DMLM con obiettivi 5x, 20x e 50x confocali, 20x a lunga distanza focale, videocamera a colori, portacampioni motorizzato XYZ con risoluzione fino a 0.5  $\mu\text{m}$ , laser a ioni di argon 514 nm (luce verde) potenza < 25 mW e laser a diodo 780 nm (luce rossa).

Gli spettri sono stati registrati nel range spettrale tra i 4000 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , adoperando un raggio laser 50x, con potenza pari a 100 mW.

### 5.6.2 Analisi FT-IR in ATR

Per registrare gli spettri all'infrarosso è stato utilizzato uno spettrofotometro FT-IR PerKin-Elmer accessorizzato con un Universal ATR Sampling Accessori, per l'esecuzione dell'analisi in riflettanza totale attenuata.

Gli spettri sono stati registrati in 16 scansioni nel range spettrale tra i 4000 e i 600  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.6.3 Analisi TPR

Per registrare il grado di riduzione dei catalizzatori si è utilizzato uno strumento TPD/R/O 1100, collegato ad uno spettrometro di massa.

L'impostazione di tutti i parametri necessari per l'analisi viene fatta utilizzando un software dedicato per TPD/R/O caratterizzato da una serie di database per campioni, gas, metalli, reazioni, metodi analitici e calibrazioni.

Il metodo analitico utilizzato per l'analisi è stato così condotto:

1. pretrattamento del campione con He per eliminare eventuali contaminanti dalla sua superficie, scaldando il campione di

10°C/min fino a 150 °C e mantenendo l'isoterma per 15 minuti a 150°C;

2. riduzione lenta (1°C/min) del campione con H<sub>2</sub> in Ar, scaldando il campione fino a 650°C. La fase di riduzione è collegata ad uno spettrometro di massa per identificare eventuali prodotti formati.

#### **5.6.4 Analisi XRD**

L'analisi di diffrazione a raggi X è stata realizzata con il metodo delle polveri utilizzando un diffrattometro Philips a goniometro verticale PW 1050/81, con catena di conteggio PW 1710. La radiazione CuK<sub>α</sub> è resa monocromatica da un filtro di nichel a  $\lambda = 0.15406$  nm (40kV, 25 mV). La costante strumentale vale  $b = 0.15$  (°2 $\theta$ ).

E' stato investigato un intervallo 2 $\theta$ , da 10° a 80°, con una velocità di scansione di 0.05°/s.

Dai picchi di diffrazione si è riusciti ad identificare con certezza il composto sintetizzato.

## Bibliografia

- [1] Brégeault J.M et all.; *J. J. Mol. Cata. A: Chemical*, 250 (2006)177-189
- [2] Kozhevnikov I.V., “Catalysis by Polioxometalates”, Wiley & Sons, 2002
- [3] I.V. Kozhevnikov, Yu. V. Burov, K.I. Matveev ; *Mechanism of the oxidation of 12-molybdovanadophosphate blues by oxigen in aqueus solution*; Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Academy of Science of the USSR, N11, 1981, 2428-2435
- [4] E.Silvani, R. C. Burns, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; 219 (2004) 327-342
- [5] Xiu-Kai Li, J. Zhao, W. J. Ji, Z. B.Zhang, Y. Chen, C.T. Au, S. Han and H. Hibst; *Journal of Catalysis*, 237 (2006), 58-66
- [6] C.Sanchez, J.Livage, J. P. Launay, M. Fournier and Y. Jeannin; *J.Am.Chem. Soc.*, 104, 11, (1982), 3195-3202
- [7] N. Laronze, J.F. Moisan, C. R. Marchal, F.Xian Liu, and G. Hervè; *Journal of Cluster Science*, 13, 3, (2002)





## 6

### CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI

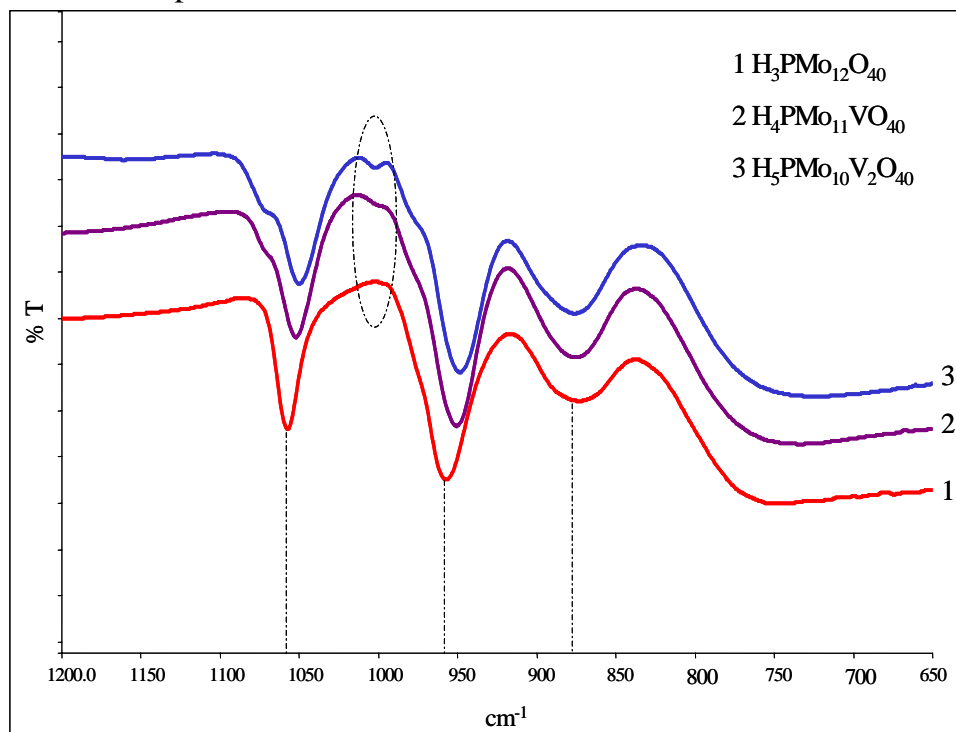
La caratterizzazione dei catalizzatori utilizzati, è stata effettuata al fine di confermare l'effettiva struttura Keggin, essendo essa uno dei punti chiave dei composti utilizzati per questo studio.

Le tecniche utilizzate sono state la spettroscopia FT-IR in ATR, la spettroscopia Raman, la riduzione in temperatura programmata (TPR) e la diffrazione a raggi X (XRD).

#### 6.1 Caratterizzazione FT-IR in ATR

In figura 6.1, sono posti a confronto gli spettri IR dei tre eteropoliacidi di Keggin testati in reazione durante questo studio.

La spettroscopia FT-IR in ATR è stata adoperata non solo per confermare l'effettiva struttura dei composti, ma anche per identificare la presenza del vanadio, contenuto in quantità differente nei tre eteropoliacidi.



**Figura 6.1:** Spettri IR degli eteropoliacidi di Keggin

Dalle informazioni ricavabili dai tre spettri, si nota che le bande caratteristiche [1] della struttura Keggin sono comuni a tutti e tre gli spettri: infatti i composti di tipo Keggin presentano delle bande di assorbimento caratteristiche nella regione tra 800-1200  $\text{cm}^{-1}$ .

Le bande tipiche della struttura Keggin sono:

- Stretching del legame P-O a 1066  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Stretching del legame Mo=O a 960  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Stretching del legame Mo-O-Mo a 860  $\text{cm}^{-1}$  e a 780  $\text{cm}^{-1}$ .

La forma asimmetrica della banda a circa 1066  $\text{cm}^{-1}$  (vibrazione legame P-O), per il campione contenente vanadio, indica una struttura di Keggin in cui almeno una delle tre unità che compongono la struttura è diversa dalle altre. Infatti, quando attorno all'atomo di fosforo centrale abbiamo una distribuzione sferica della carica la vibrazione risultante è un picco simmetrico e sottile, dato che tutti i legami sono uguali tra loro, quando, invece, la distribuzione della carica non è più sferica i legami P-O non sono più tutti uguali e generano un allargamento della banda e una sua asimmetria. Anche la vibrazione a circa 960  $\text{cm}^{-1}$  (attribuita alla vibrazione del legame Mo=O) risulta asimmetrica e spostata a frequenze inferiori, questo effetto può essere di nuovo spiegato dalla presenza di V all'interno della struttura dell'anione. Infatti la sua presenza non solo influenza l'intorno dell'atomo di fosforo centrale, ma anche degli atomi di Mo che si trovano nelle sue vicinanze.

Inoltre ad ulteriore conferma della presenza di vanadio nella struttura, una nuova vibrazione a circa 1000  $\text{cm}^{-1}$  (zona cerchiata) compare nei due spettri dei campione con vanadio, questa vibrazione è caratteristica del legame V=O [2]. Infatti, questa vibrazione è totalmente assente nel composto non contenente vanadio, mentre l'intensità della banda aumenta nel passare dal Keggin con un solo V a quello con due V.

La presenza di V nei suddetti catalizzatori, è resa evidente anche dallo spostamento a frequenze più basse di tutte le bande caratteristiche

della struttura Keggin (*in figura*, spostamento verso destra rispetto alle linee tratteggiate relative alle bande IR dell'eteropoliacido di Keggin senza vanadio).

## 6.2 Caratterizzazione Raman

Gli eteropoliacidi di Keggin sono stati caratterizzati anche mediante spettroscopia Raman (Figura 7.2).

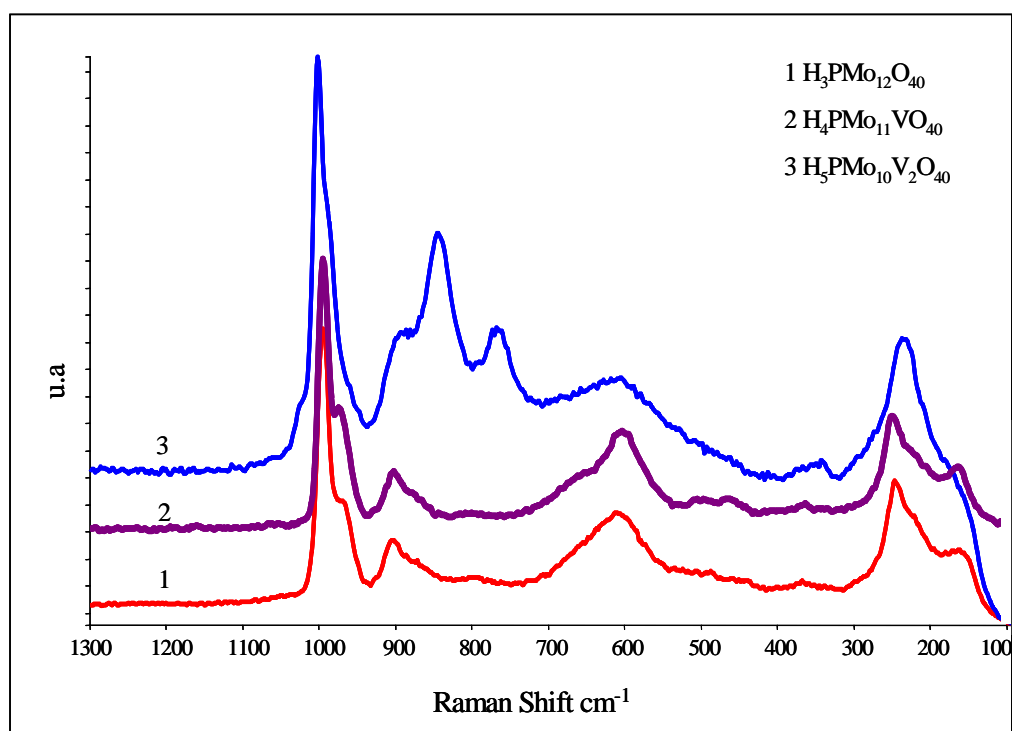


Figura 6.2: *Spettri Raman degli eteropoliacidi di Keggin*

[3] Gli spettri Raman in Figura 6.2 mostrano una importante evidenza sperimentale: scarsa stabilità degli eteropolicomposti di Keggin contenenti due atomi di vanadio.

In effetti la potenza del laser utilizzato per l'analisi, probabilmente porta ad un innalzamento della temperatura nello spot irraggiato con parziale degradazione del composto.

Sebbene l'analisi in spettroscopia IR di questi campioni (Figura 6.1) ne aveva confermato la struttura Keggin, l'analisi Raman sembrerebbe invece mostrare alcune differenze fra il composto  $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$  ed i composti  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  e  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Dalle informazioni contenute in letteratura [2], le bande visibili per l'acido fosfomolibdico sono:

- 990  $\text{cm}^{-1}$  stretching del legame P-O;
- 950  $\text{cm}^{-1}$  stretching del legame Mo=O<sub>t</sub>;
- 900  $\text{cm}^{-1}$  stretching asimmetrico del legame Mo-O<sub>a</sub>-Mo ;
- 600  $\text{cm}^{-1}$  bending del legame Mo-O<sub>a</sub>-Mo;
- 250 bending del legame Mo-O<sub>b</sub>-Mo.

Nell'eteropoliacido contenente due atomi di vanadio sono presenti ulteriori bande che non sono state ancora tutte identificate, anche se con buona probabilità sono da attribuirsi alla fuoriuscita dalla struttura di una parte degli atomi di vanadio e molibdeno, con probabile formazione degli ossidi liberi.

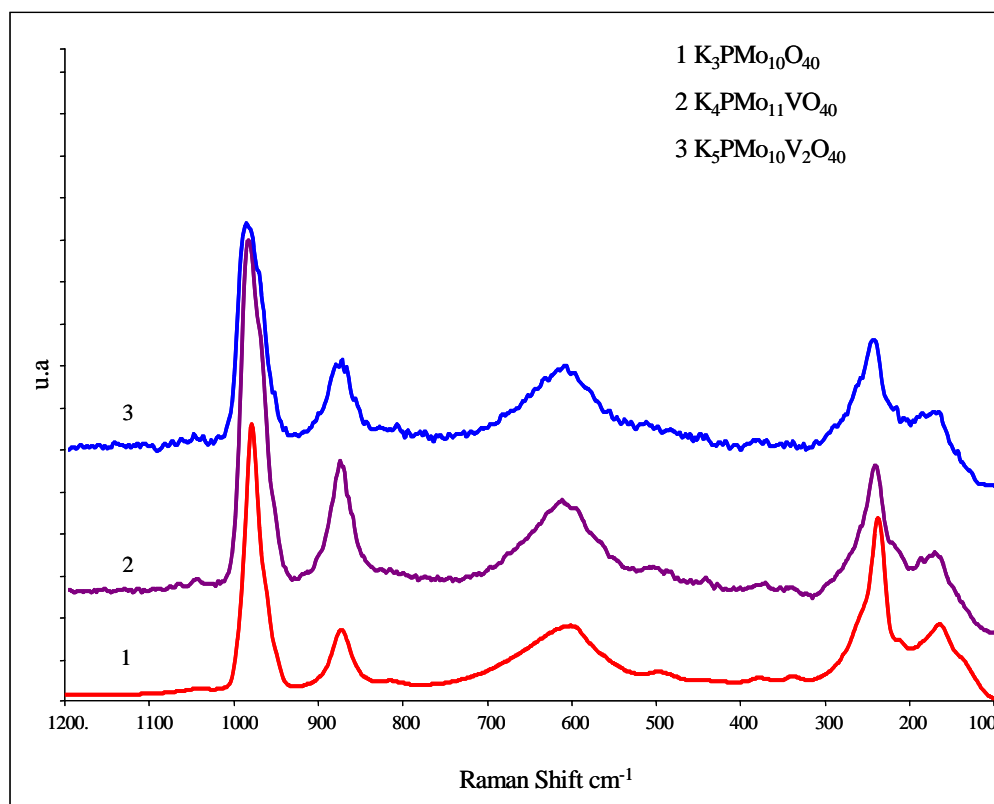
Le bande per ora identificate sono attribuibili a:

- 840  $\text{cm}^{-1}$  stretching del legame Mo-O<sub>a</sub>-Mo;
- 770  $\text{cm}^{-1}$  stretching del legame Mo-O<sub>b</sub>-Mo

L'analisi Raman condotta sui sali di potassio (Figura 6.3), sintetizzati a partire dagli stessi eteropoliacidi caratterizzati mediante spettroscopia FT-IR in ATR (Figura 6.1) e spettroscopia Raman (Figura 6.2), evidenzia invece, che non ci sono sostanziali differenze tra i tre composti.

Gli spettri dei sali di potassio degli eteropoliacidi mostrano le bande caratteristiche dell'acido fosfomolibdico, precedentemente descritte. Non sono presenti le bande a 840  $\text{cm}^{-1}$  e a 770  $\text{cm}^{-1}$ , segno evidente che i sali di potassio sono più stabili dei rispettivi eteropoliacidi e pertanto la fuoriuscita dalla struttura degli atomi di vanadio e molibdeno è più improbabile che avvenga.

Con la spettroscopia Raman, a differenza di quella IR, non si riesce a determinare la presenza o meno del vanadio all'interno della struttura anionica, in quanto gli spettri di assorbimento per gli eteropoliacidi a diverso numero di vanadio non mostrano sostanziali differenze.



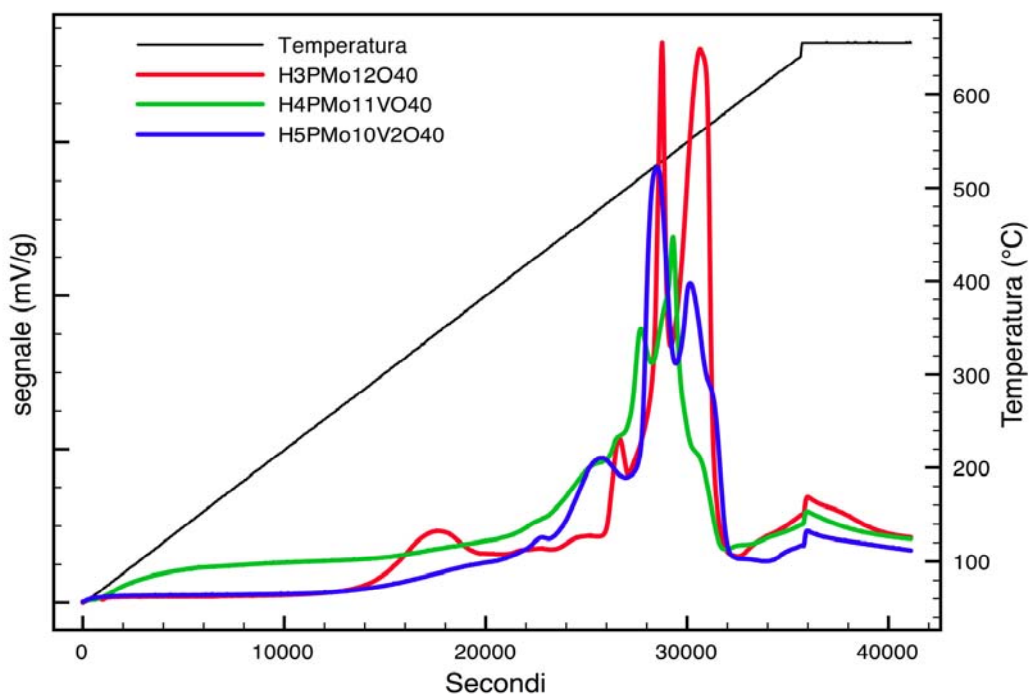
**Figura 6.3:** Spettri Raman dei sali di potassio degli eteropoliacidi di Keggin

### 6.3 Caratterizzazione con analisi TPR

I campioni sono stati caratterizzati anche mediante riduzione in programmata di temperatura (TPR).

I composti vengono riscaldati con una rampa di temperatura di 1 °C/min da T ambiente fino a 650°C, in presenza di un flusso di idrogeno diluito in inerte. Questa tecnica permette di seguire l'evolversi della riduzione del campione, in particolare, si misura la variazione della concentrazione di H<sub>2</sub> nella corrente gassosa effluente rispetto alla corrente entrante mediante un rivelatore di conducibilità. Le prove TPR sono state effettuate sia sugli eteropoliacidi che sui sali di potassio, da essi derivanti.

I profili di riduzione degli eteropoliacidi sono riportati in Figura 6.4; il segnale ottenuto viene rappresentato in grafico in funzione della temperatura, in questo modo è possibile associare le eventuali riduzioni subite dal campione ad una temperatura definita.



**Figura 6.4:** Profili di riduzione dei campioni  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  e  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$

I profili sperimentali sono estremamente complessi; infatti questa tecnica, molto utile per sistemi semplici (come metalli su supporti inerti), comporta una complicazione notevole dei profili quando si lavora con materiali composti da diversi ioni metallici, i quali non solo

possono avere diversi stati di ossidazione, ma anche possono interagire tra loro, generando un profilo composto da un insieme eterogeneo di riduzioni parziali difficilmente attribuibili ad una o all'altra specie chimica.

Nel caso dei composti di Keggin da noi studiati, ricadiamo in quest'ultima casistica; infatti, l'elevato numero di atomi che compongono il polianione e soprattutto la possibilità di quest'ultimo di delocalizzare la carica elettronica su tutta la sua struttura sviluppa profili di riduzione estremamente ricchi di picchi, come è possibile vedere in figura 6.4.

Per i motivi sopra elencati purtroppo non siamo ancora in grado di assegnare ad ogni banda una specifica riduzione, ma la risoluzione che abbiamo ottenuto ci consente di definire con una notevole certezza a quale temperatura cominciano a ridursi i vari anioni di Keggin, ovvero a quale temperatura compare il primo picco del profilo.

Vediamo, infatti, che il campione privo di vanadio mostra un picco di riduzione già a 340°C, mentre i due contenenti vanadio iniziano a ridursi tra i 440 e 460°C.

Per quanto riguarda i nostri campioni, però, è presente una complicazione dovuta alla presenza di acqua all'interno della struttura. Di per sé la presenza di acqua non è un problema per questa tecnica, se non per il fatto che in questo particolare caso l'acqua è essenziale per mantenere intatta la struttura del Keggin.

Questo fenomeno è particolarmente presente quando il controanione è il protone. Infatti cambiando il protone con altri cationi (ad esempio cationi alcalini) si ha un effetto di stabilizzazione della struttura, che permette di effettuare anche analisi di tipo TPR.

Nel nostro caso in particolare abbiamo scelto lo ione potassio come sostituto del protone sia per la facilità di preparazione dei campioni che per il contributo praticamente nullo nei confronti della reazione di riduzione.

Inoltre a differenza degli eteropoliacidi che danno luogo a decomposizione strutturale a temperature di 200-250°C, con formazione di  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , per cui la riduzione avviene



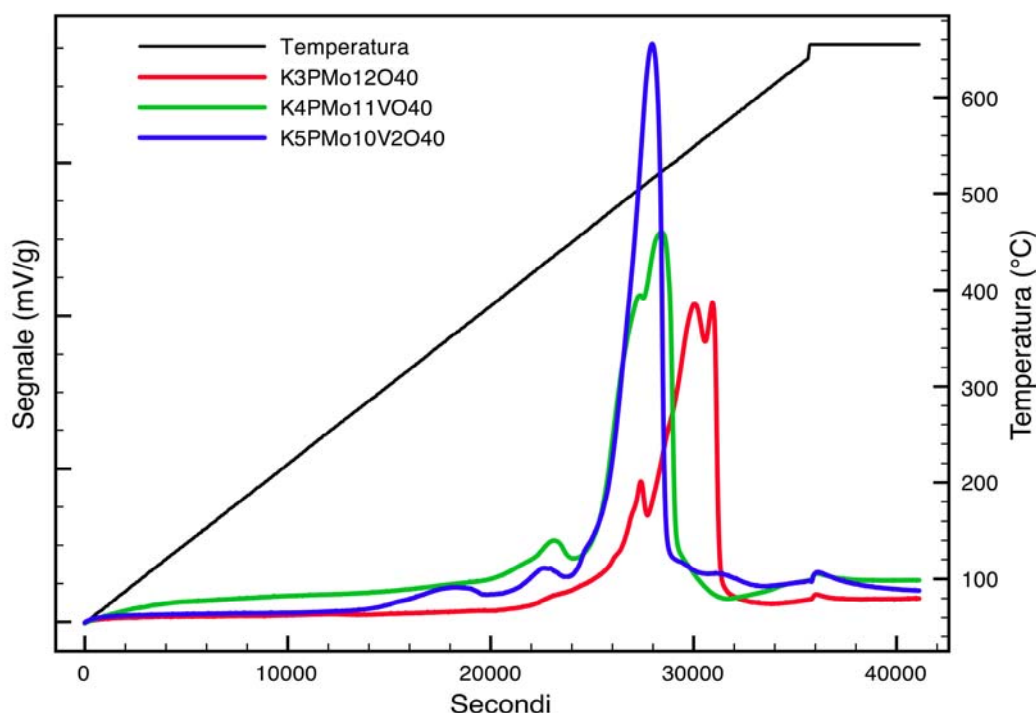
successivamente alla decomposizione, i sali di potassio, sono molto più stabili e decompongono a temperature superiori a 450-500°C.

In figura 6.5 sono riportati i profili di riduzione per i sali di potassio.

In generale, si osserva che il profilo di riduzione dei campioni  $K_4PMo_{11}VO_{40}$  e  $K_5PMo_{10}V_2O_{40}$  presenta un primo picco con inizio alla temperatura di circa 400°C; questo è associabile alla riduzione dei composti:



dove i due elettroni ricevuti dall'unità di Keggin vengono delocalizzati sull'intero anione.



**Figura 6.5:** Profili di riduzione dei campioni  $K_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $K_4PMo_{11}VO_{40}$  e  $K_5PMo_{10}V_2O_{40}$

Questo picco non è presente nel caso del composto  $K_3PMo_{12}O_{40}$ ; per questo campione, si osserva in questa zona di temperatura una deriva della linea di base.

La seconda differenza importante tra i campioni è che il picco di riduzione principale (che in realtà deriva dal contributo di vari picchi,

attribuibili a diversi stadi di riduzione) cade a temperature più basse nel caso dei campioni  $K_4PMo_{11}VO_{40}$  e  $K_5PMo_{10}V_2O_{40}$ . Questa riduzione avviene probabilmente a temperature in cui i campioni sono già decomposti, per cui non sono risultati utilizzabili per caratterizzare le proprietà redox dei composti di Keggin; è comunque evidente che la presenza di V facilita anche la riducibilità del  $Mo^{6+}$ , probabilmente mediando il processo di scambio di elettroni e di ione  $O^{2-}$  tra il metallo e l' $H_2$ .

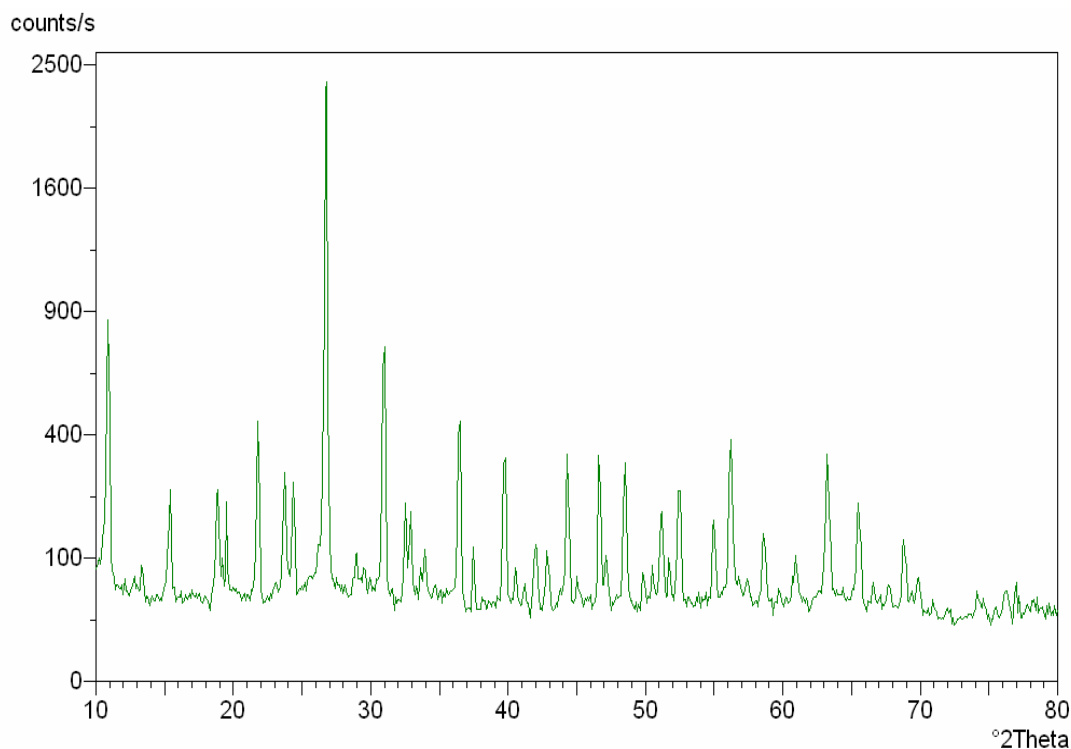
In definitiva, si può affermare che i composti di Keggin contenenti V sono più facilmente riducibili anche allo stato solido di quelli non contenenti V, in accordo con i potenziali redox misurati per i composti in soluzione acquosa.

#### **6.4 Caratterizzazione con analisi XRD**

La tecnica di diffrazione a raggi X è stata utilizzata per identificare i catalizzatori sintetizzati in laboratorio.

Questa tecnica infatti, basandosi sul principio della diffrazione, consente di avere informazioni sulla struttura di un determinato composto, in quanto si ottiene un diffrattogramma che dipende dalla sua natura e dalla sua composizione chimica.

In figura 6.6 è riportato un diffrattogramma relativo all'eteropolicomposto  $K_5PMo_{10}V_2O_{40}$ .



**Figura 6.6:** Spettro XRD dell'eteropolicomposto  $K_5PMo_{10}V_2O_{40}$

Il campione, riconosciuto dal database del programma “*X’Pert Graphics & Identify*” per XRD, è stato identificato come un eteropoliacido a struttura Keggin.

La caratterizzazione degli eteropolicomposti mediante spettroscopia a raggi X è abbastanza complessa, in quanto gli eteropolicomposti, in base al numero di molecole di acqua a cui sono legati, danno diffrattogrammi diversi, rendendo così impossibile un confronto qualitativo fra gli spettri.

## **Bibliografia**

- [1] R. Thouvenot, C. Rocchiccioli Deltcheff, P. Souchay, C. R. *Acad. Sc. Paris*, T. 278 (1974).
- [2] *Applied Catalysis A: General*; 214 (2001) 125–148.
- [3] G. Mestl, T. Ilkenhans, D. Spielbauer et al.; *Applied Catalysis A: General*; 210 (2001) 13-34.



## 7

# RISULTATI E DISCUSSIONE

Obiettivo di questa prima parte di lavoro di dottorato è stato lo studio della sintesi di acido adipico mediante ossidazione di cicloesanone con ossigeno, utilizzando catalizzatori a base di poliossometallati (eteropolicomposti) di Keggin.

È stato indagato l'effetto dei principali parametri operativi al fine di identificare le condizioni in cui fosse possibile conseguire la migliore selettività ad acido adipico e la migliore conversione di cicloesanone, e ottenere quindi informazioni sullo schema di reazione e sul ruolo del catalizzatore.

Abbiamo cercato di operare utilizzando anche sistemi eterogenei, quali sali insolubili dell'eteropolianione a struttura Keggin, per eliminare i problemi relativi all'utilizzo di un sistema omogeneo. Tuttavia, come verrà dimostrato dai risultati sperimentali, le migliori prestazioni catalitiche sono state comunque ottenute utilizzando come catalizzatori gli eteropoliacidi e quindi operando in condizioni omogenee.

Le prime prove di reattività sono state condotte utilizzando un impianto discontinuo mostrato in figura 5.1.

Queste prove mostrano però la conversione di cicloesanone bassissima. Si è deciso quindi di modificare l'impianto in modo da poter condurre prove in reattore semicontinuo e poter lavorare sempre in eccesso di ossidante.

## 7.1 REATTIVITÀ SENZA SETTO POROSO

Le prime prove di reattività svolte con l'impianto semicontinuo e alimentando ossigeno attraverso un tubo in PTFE dal diametro di 1/8 di pollice, sono state eseguite sulla base di informazioni ricavate dalla letteratura scientifica. In particolare, in alcuni lavori, Bregeault et al.[1], ossidano con aria una miscela di cicloesanone ed acqua in rapporto 1:1 utilizzando come catalizzatori, eteropoliacidi a struttura Keggin HPA-n (con  $n < 2$ ) ed ottenendo valori di rese molari in acido adipico superiori del 50%.

Le prove effettuate con questo impianto sono state dunque svolte caricando in autoclave cicloesanone e acqua in rapporto 1:1 ed una quantità di catalizzatore pari a 1,1 mmol [1] ossidando con un flusso d'aria di 50 ml/min e facendo variare alcuni parametri operativi quali temperatura, pressione e tempo di reazione come mostrato in Tabella 7.1.

<b>P</b> (bar)	<b>T</b> (°C)	<b>t</b> (h)	<b>Resa in AA</b> (% mol)
1	70	4	0,01
1	70	7	0,04
3	95	7	0,24
3	30	7	Non conv.

**Tabella 7.1:** Resa in acido adipico per le prove condotte in impianto discontinuo senza setto poroso.

I dati appena riportati, sono stati ottenuti ripetendo fedelmente le operazioni indicate precedentemente nel descrivere il sistema analitico e perciò come detto, non è stato possibile calcolare la conversione di cicloesanone.

Dalle prove riportate in Tabella 7.1, anche se non è possibile ricavare un andamento dei valori di resa molare in acido adipico (AA), glutarico (AG) e succinico (AS) in funzione di uno dei parametri

operativi, è comunque evidente come l'aumento di pressione e tempo di reazione migliori le prestazioni della reazione e come una diminuzione della temperatura, invece, inibisca fortemente l'attività catalitica. I risultati ottenuti mostrano comunque rese in acido adipico bassissime.

In conseguenza delle considerazioni fatte e di un'attenta osservazione dell'impianto durante reazione, è stata individuata come causa principale degli insoddisfacenti risultati ottenuti, la scarsa distribuzione del gas nella miscela liquida di reazione: l'utilizzo di un setto poroso di vetro all'ingresso del gas in autoclave, rappresentava così, una possibile soluzione al problema.



## 7.2 REATTIVITÀ CON SETTO POROSO

L'impianto è stato modificato inserendo un setto poroso con un attacco in vetro per l'alimentazione dell'ossigeno nella miscela di reazione in sostituzione del tubo forato in PTFE. La grande maggioranza delle prove di attività catalitica svolte durante la tesi, sono state svolte con l'impianto semicontinuo in questa configurazione.

### 7.2.1 Prove preliminari

La prima serie di prove (Tabella 7.2) è stata svolta utilizzando le seguenti condizioni operative: un flusso di ossigeno pari a 100ml/min, catalizzatore ( $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ) 1,1 mmol, temperatura, pressione, quantità e tipo di solvente variabili.

Queste prove sono state svolte al fine di identificare i parametri operativi ottimali e le eventuali problematiche di impianto ed analisi.

P (bar)	T (°C)	t (h)	Conc. C-one (%vol)	Conc. Ac-Ac (%vol)	Resa AA (%)	Resa AG+AS (%)	Resa CO <sub>x</sub> (%)	Resa ppt (wt%)
3	95	4	50	5	1,22	0,2+0,02	7	/
4	120	4	50	5	2,7	0,6+0,15	7,7	24
4	120	7	50	0	2,08	0,5+0,2	10,6	27
4	120	7	10	0	4	2,9+1,8	10	23,3

**Tabella 7.2:** Dati relativi alle prove catalitiche preliminari condotte sull'impianto semicontinuo con setto poroso

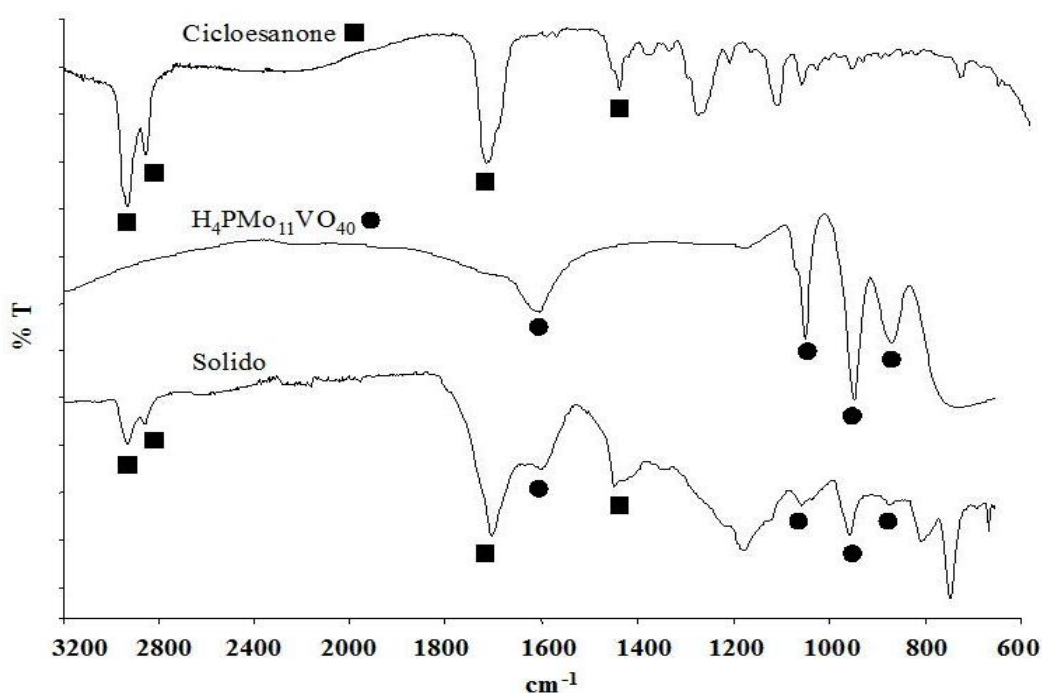
Come è possibile vedere infatti dai dati riportati in Tabella 7.2, l'utilizzo di acido acetico in ambiente di reazione e l'innalzamento della temperatura a valori superiori ai 95°C, portavano alla formazione di un precipitato scuro, di consistenza viscosa che complicava enormemente il proseguimento della procedura analitica.

Le elevate rese in peso di questo precipitato, ci hanno costretto a focalizzare l'attenzione sull'identificazione del prodotto stesso: si pensava infatti che esso potesse essere il risultato di una reazione secondaria su un importante intermedio di reazione che in tal modo avrebbe spiegato gli scarsi valori di resa in adipico, glutarico e

succinico ottenuti sino a quel momento.

### 7.2.1.1 Caratterizzazione del precipitato

Dopo diversi lavaggi con acetone e acqua, ai fini di eliminare dal solido tutti i prodotti di reazione, il cicloesanoone non reagito ed il catalizzatore (solubile in solventi organici polari), sono state effettuate alcune analisi sul precipitato per cercare di determinarne la natura.



**Figura 7.1:** Spettro IR di confronto tra Solido, catalizzatore e cicloesanoone

Le informazioni ottenute con la spettroscopia FT-IR (Figura 6.1) effettuata in ATR e quelle ottenute dallo spettro di massa mostrano come il solido ottenuto sia costituito da una miscela di prodotti tra i quali sicuramente è presente cicloesanoone (probabilmente rimasto inglobato nel solido), il catalizzatore ed alcuni prodotti di ossidazione ad alto peso molecolare. Lo spettro di massa ha mostrato come il principale prodotto presente nel solido abbia peso molecolare pari a 168 u.m.a: il confronto con la libreria non ha comunque permesso una precisa identificazione del prodotto.

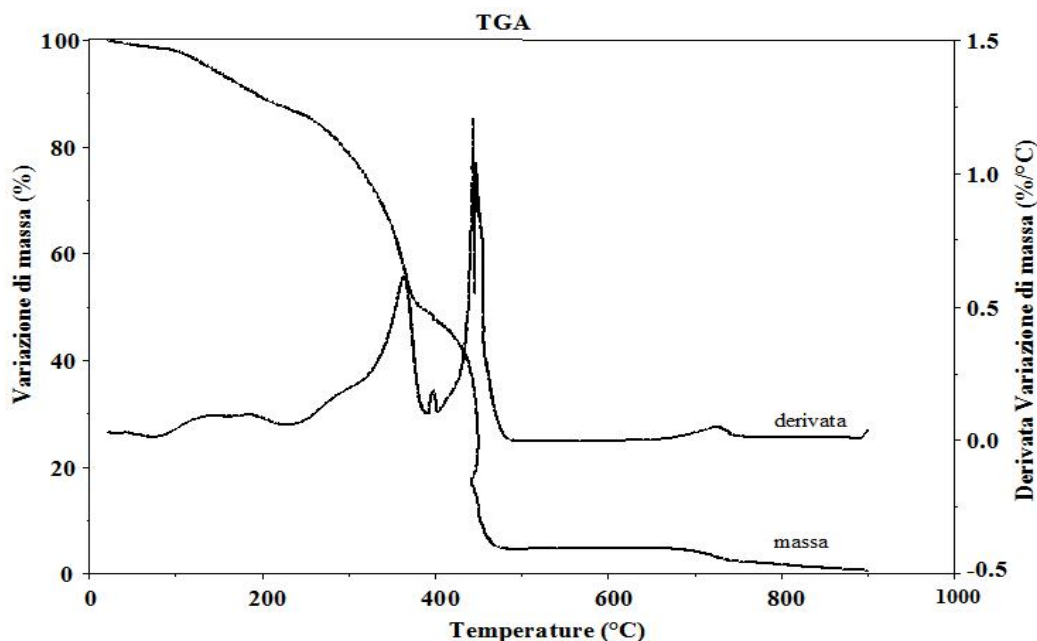


Figura 7.2: Termogramma del solido

L'analisi termogravimetrica, invece, non fornendo particolari informazioni sulla composizione chimica del solido in questione, è stata effettuata al fine di determinarne la temperatura di decomposizione e l'eventuale presenza di metalli. In figura 6.2 si nota come il solido subisca due sostanziali perdite in peso una alla temperatura di circa 350°C ed una alla temperatura di circa 450°C. Proprio quest'ultima, in accordo anche con quanto notato nello spettro IR, è almeno in parte attribuibile alla formazione di ossido di molibdeno, composto molto volatile a temperature superiori ai 400°C.

Al fine di evitare la formazione di questo solido e per far fronte alla necessità di abbattere la formazione di  $\text{CO}_x$ , abbiamo abbandonato l'utilizzo di acido acetico, che in definitiva non comportava comunque significativi vantaggi, ed abbiamo adeguato le condizioni operative a valori più blandi cercando di semplificare al massimo il sistema per comprenderne meglio meccanismi, caratteristiche e possibili sviluppi.

### 7.2.2 Prove in funzione del tempo di reazione

In tabella 7.3 sono riportati i valori di resa in funzione del tempo di reazione: come detto, a causa dei problemi derivanti dalla impossibilità di separare il catalizzatore, la conversione del cicloesanone non può essere calcolata, e perciò, seppur con

approssimazione, questa viene assunta essere la somma delle rese percentuali nei prodotti di reazione.

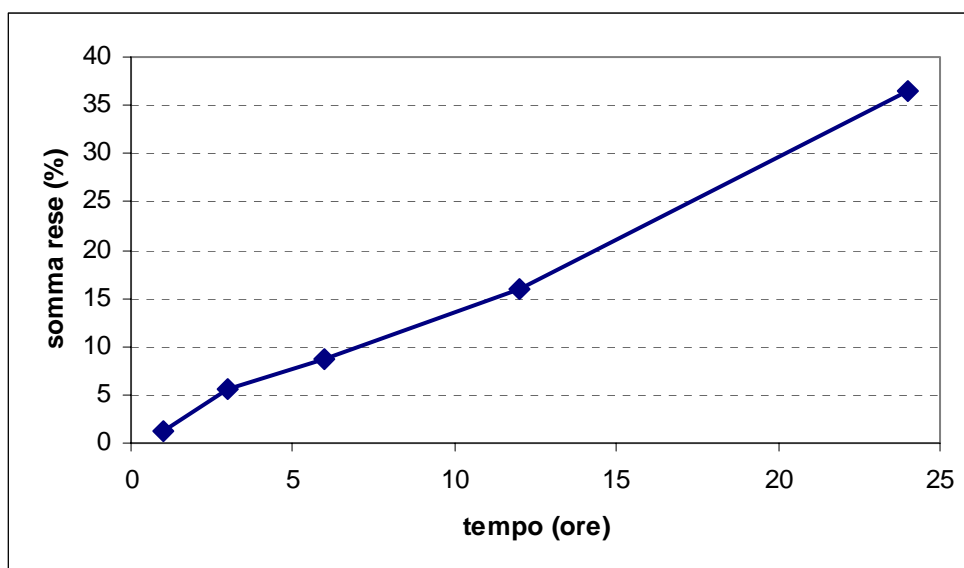
I prodotti di reazione sono: acido adipico, acido glutarico, acido succinico e ossidi di carbonio.

<b>Tempo (h)</b>	<b>Resa AA (%mol)</b>	<b>Resa AG (%mol)</b>	<b>Resa AS (%mol)</b>	<b>Resa AG+AS (%mol)</b>	<b>Resa CO<sub>x</sub> sottopr. (%mol)</b>	<b>Somma Rese (%mol)</b>
1	0,6	0.15	0.02	0.17	0.5	1.27
3	1.5	0.3	0.07	0.37	1.1	2.97
6	3.3	0.5	0.1	0.6	2.5	6.4
12	7	1.2	0.5	1.7	6.8	15.5
24	12	3.1	1.3	4.4	15.5	31.9

**Tabella 7.3:** Valori di resa per le prove in funzione del tempo di reazione

In particolare in Figura 7.3 è riportato l'effetto del tempo di reazione sulle prestazioni catalitiche.

Le condizioni operative utilizzate in queste prove sono state una temperatura di 70°C, 4 bar di pressione, caricando in autoclave una miscela di 50 ml di volume con un rapporto volumetrico cicloesano/acqua unitario. La portata d'ossigeno in alimentazione al reattore era di 300 ml/min, misurato a temperatura ambiente e pressione atmosferica.

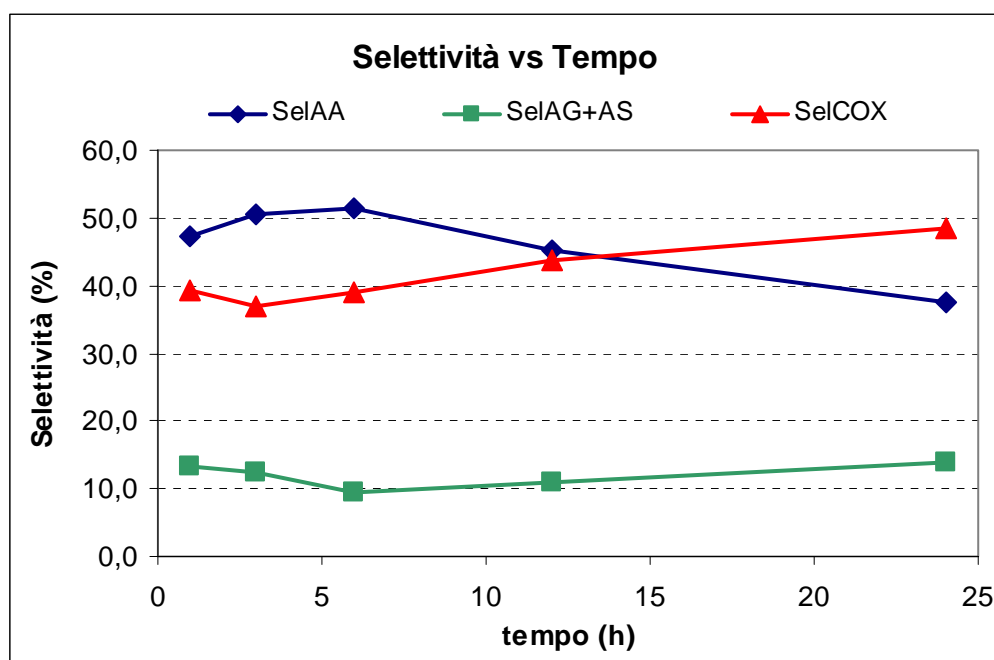


**Figura 7.3:** Grafico Somma Rese vs. Tempo di reazione

Si osserva che la conversione aumenta in modo pressoché lineare all'aumentare del tempo di reazione: in effetti, poiché l'ossidante è alimentato in modo continuo, mentre il cicloesano è caricato nel reattore all'inizio del processo, l'ossigeno non costituisce il reagente limitante per la reazione, perciò è possibile il raggiungimento della conversione totale. Un'ulteriore indicazione ottenibile con questi dati, è che non vi sono fenomeni di disattivazione del catalizzatore, poiché se presenti non avrebbero portato ad una proporzionalità diretta tra conversione e tempo.

Tempo (h)	Selet. AA (%mol)	Selet. AG (%mol)	Selet. AS (%mol)	Selet. AG+AS (%mol)	Selet. COx sottoprodotti (%mol)
1	47.2	11.8	1.6	13.4	39.4
3	50.6	10.1	2.4	12.5	36.9
6	51.6	7.8	1.6	9.4	39.0
12	45.2	7.7	3.2	11.0	43.8
24	37.6	9.7	4.1	13.8	48.6

**Tabella 7.4:** Valori di selettività in funzione della temperatura



**Figura 7.4:** Grafico Selettività vs. Tempo di reazione

Le selettività in tabella 7.4 ed in figura 7.4, così come le rese, sono state espresse tenendo conto che la formazione dei sottoprodotti, acidi glutarico e succinico, avviene con co-formazione di ossidi di carbonio: la selettività ad ossidi di carbonio indicata in Figura 7. è quindi stata espressa sottraendo alla quantità di  $\text{CO}_x$  (ovvero CO e  $\text{CO}_2$ ) prodotta, la quantità corrispondente alla formazione dei sottoprodotti.

L'andamento delle selettività in funzione del tempo indica che tutti i prodotti vengono formati per reazioni tra loro cineticamente parallele: in altre parole, la formazione di acido adipico, acido succinico, acido glutarico e  $\text{CO}_x$  avviene per trasformazione diretta di cicloesanone. L'assenza di altri prodotti, anche per bassissimi valori di conversione del cicloesanone, indica che il meccanismo di trasformazione del reagente ai prodotti è di tipo concertato, che eventuali intermedi della reazione sono estremamente reattivi e che essi vengono immediatamente trasformati ai suddetti prodotti.

Successivamente all'aumento del tempo di reazione, si osserva un leggero, ma significativo, aumento di selettività ad acido adipico e una diminuzione nella formazione di acido glutarico e succinico. Poiché è difficile immaginare una trasformazione consecutiva di questi prodotti a favore della formazione di acido adipico, questa variazione può essere riconducibile ad una modifica delle caratteristiche del catalizzatore nel corso delle prime ore di reazione.

Per tempi di reazione ancora superiori, si ha una netta diminuzione della selettività ad acido adipico, con corrispondente aumento sia della formazione di acido glutarico + succinico, che della selettività a  $\text{CO}_x$ . in questo caso, è chiara la presenza di reazioni consecutive sull'acido adipico stesso.

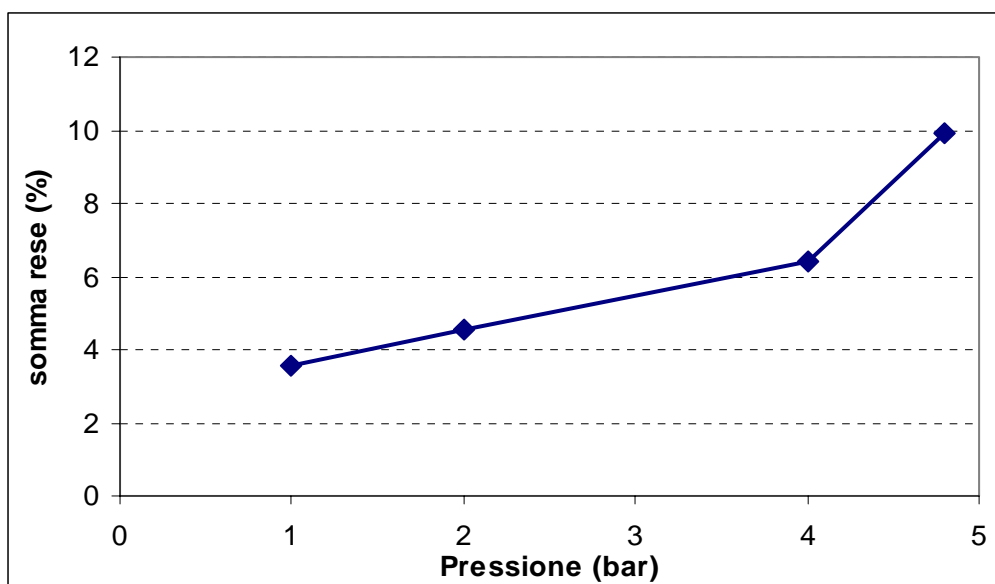
Le prove indicano quindi che un limite intrinseco della reazione, quando catalizzata da questi sistemi, è proprio la presenza di trasformazioni consecutive sul prodotto desiderato: all'aumentare della conversione si registra un aumento della resa in adipico però non proporzionale alla conversione stessa a causa della diminuzione di selettività.

### 7.2.3 Prove in funzione della pressione

L'indagine dell'attività catalitica in funzione del parametro operativo "pressione", è stata svolta utilizzando le medesime condizioni operative impiegate per le prove a diversi tempi di reazione. Al fine di rendere confrontabili i dati ottenuti, si è scelto di operare a temperatura di 70°C per 6 ore, caricando in autoclave una miscela di 50 ml di volume con un rapporto volumetrico cicloesano/acqua unitario.

<b>P</b> (bar)	<b>Resa AA</b> (%mol)	<b>Resa AG</b> (%mol)	<b>Resa AS</b> (%mol)	<b>Resa AG + AS</b> (%mol)	<b>Resa CO<sub>x</sub> s.prod</b> (%mol)	<b>Somma rese</b> (%mol)
<b>1</b>	1.7	0.1	0.05	0.15	1.7	3.55
<b>2</b>	2.2	0.28	0.05	0.33	2.0	4.53
<b>4</b>	3.3	0.5	0.1	0.6	2.5	6.4
<b>4.8</b>	5.5	0.8	0.2	1.0	3.4	9.9

**Tabella 7.5:** Valori di resa per le prove in funzione della pressione



**Figura 7.5:** Grafico somma rese vs. pressione di esercizio

È importante notare, ancor prima di discutere i dati ottenuti, che in queste prove, la portata molare di alimentazione è stata mantenuta costante e misurata a pressione e temperatura ambiente. Questo implica che un aumento di pressione all'interno del reattore porta

anche ad un effettivo aumento del tempo impiegato dalla corrente di ossigeno per attraversare il volume del reattore e, quindi, ad un aumento del tempo di contatto.

Quanto appena detto, può essere utilizzato per motivare l'aumento del valore di somma rese all'aumento della pressione di esercizio osservato in figura 6.5, considerazione supportata anche dalla legge di Henry: l'aumento di pressione, infatti, porta sicuramente ad un aumento della concentrazione di ossigeno in fase liquida e quindi ad una maggiore "capacità ossidativa" del sistema-reazione.

A suffragio di quanto detto sino ad ora, è stata anche svolta una prova utilizzando aria come ossidante, nelle medesime condizioni di reazione (70°C, 4bar, 6h), diminuendo cioè la concentrazione dell'agente ossidante in fase liquida: i risultati di tale prova sono riportati in Tabella 7.6:

	<b>AA</b> (%mol)	<b>AG</b> (%mol)	<b>AS</b> (%mol)	<b>AG+AS</b> (%mol)	<b>CO<sub>x</sub></b> (%mol)	<b>Somma</b> (%mol)
<b>Resa</b>	1,9	0,5	0,1	0,6	0,4	2,9
<b>Selettività</b>	65,5	17,2	3,4	20,6	13,8	100

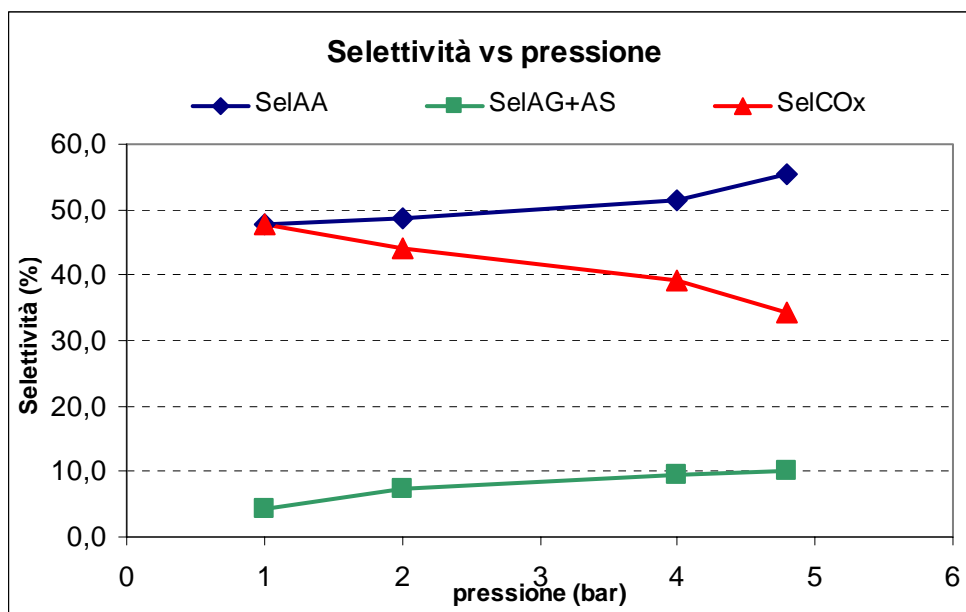
**Tabella 7.6:** Dati ottenuti nella prova condotta con aria

Gli andamenti di selettività riportati in tabella 7.7 e in figura 7.6 indicano chiaramente come l'effetto della pressione vada oltre ad un semplice effetto cinetico dovuto alla concentrazione di ossigeno in fase liquida come detto sino ad ora.

<b>P</b> (bar)	<b>Selet.</b> <b>AA</b> (%mol)	<b>Selet.</b> <b>AG</b> (%mol)	<b>Selet.</b> <b>AS</b> (%mol)	<b>Selet.</b> <b>AG + AS</b> (%mol)	<b>Selet.</b> <b>CO<sub>x</sub></b> <b>s.prod</b> (%mol)
<b>1</b>	47.9	2.8	1.4	4.2	47.9
<b>2</b>	48.6	6.2	1.1	7.3	44.1
<b>4</b>	51.6	7.8	1.6	9.4	39.1
<b>4.8</b>	55.0	8.1	2.0	10.1	34.1

**Tabella 7.7:** Valori di Selettività nei prodotti in funzione della pressione





**Figura 7.6:** Grafico della Selettività nei prodotti vs. Pressione

Infatti, è evidente che un aumento della pressione favorisce la formazione degli acidi (adipico, glutarico e succinico) a scapito delle reazioni di combustione. Questo effetto è ancora più importante se si considera che avviene con un aumento della conversione, in cui il contributo della reazione consecutiva di formazione di  $\text{CO}_x$  dovrebbe essere maggiore.

Poiché le reazioni coinvolte sono praticamente irreversibili, l'andamento osservato non può esser ricondotto ad una variazione del rapporto tra le diverse velocità per le reazioni coinvolte, in funzione della loro stechiometria e della corrispondente variazione del numero di moli. È quindi probabile che l'effetto sia dovuto ad una modifica delle caratteristiche del catalizzatore, a loro volta causate dalla presenza di una maggiore concentrazione di ossigeno in fase liquida. L'indicazione che se ne trae è che uno stato di ossidazione più alto per il composto di keggin, in condizioni stazionarie, porta ad una maggiore selettività negli acidi e ad un minor grado di combustione degli stessi ad ossidi di carbonio.

E' possibile ottenere un'ulteriore informazione dai dati appena presentati: le reazioni indesiderate di formazione degli acidi glutarico, succinico e di combustione a  $\text{CO}_x$ , sono diversamente dipendenti dai parametri operativi; mentre gli andamenti dei diversi sottoprodotti

sono simili tra loro quando varia il tempo di reazione, risultano differenti al variare della pressione.

#### 7.2.4 Prove in funzione della temperatura

L'effetto della temperatura è stato verificato effettuando le prove nelle medesime condizioni utilizzate nelle prove precedenti ovvero a pressione di 4bar per un tempo di reazione di 6 ore, con rapporto cicloesانونe/acqua pari a 1 caricando 0,5mmol di catalizzatore.

T (°C)	Resa AA (%mol)	Resa AG (%mol)	Resa AS (%mol)	Resa AG + AS (%mol)	Resa CO <sub>x</sub> s.prod (%mol)	Somma rese (%mol)
30	0,07	0	0	0	0	0,07
70	3.3	0.5	0.1	0.6	2.5	6.4
120	2.5	0.05	0.01	0.06	5.8	8.36

Tabella 7.8: Valori di resa per le prove in funzione della temperatura

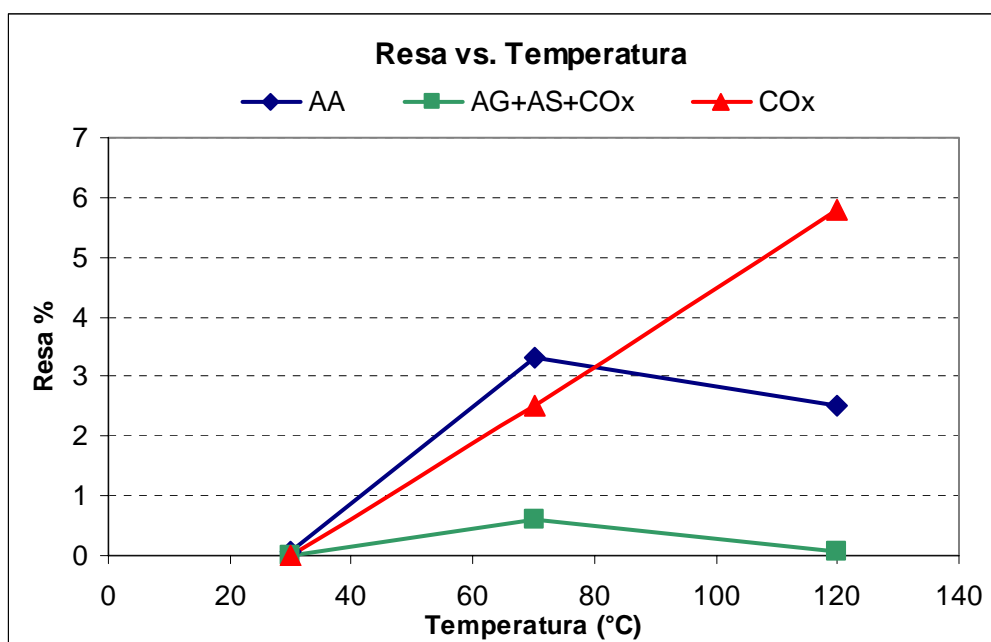


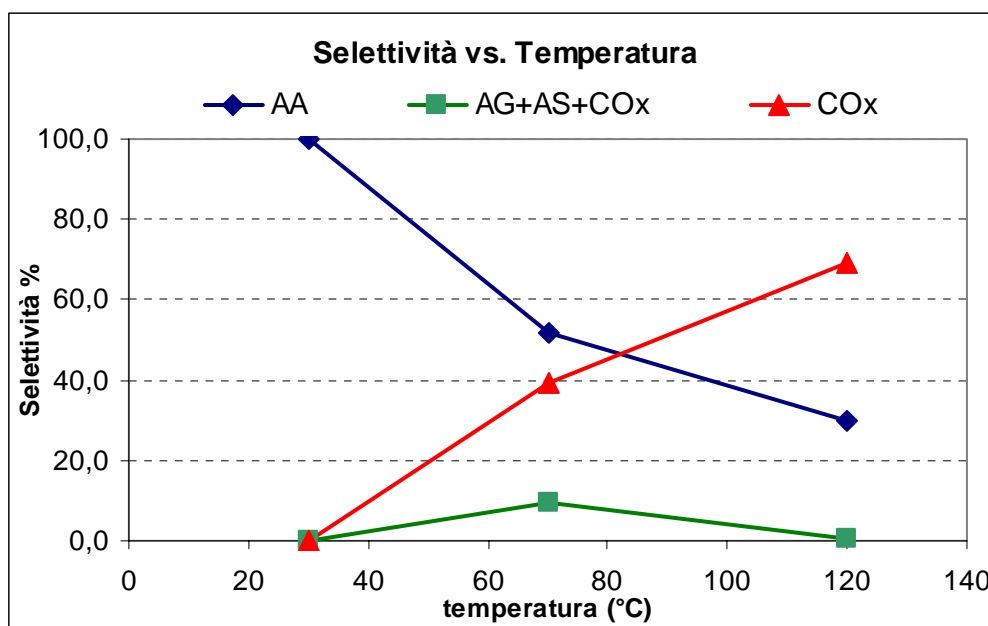
Figura 7.7: Grafico di resa nei prodotti vs. temperatura

I risultati presentati in tabella 7.8 ed in Figura 7.7 si riferiscono a

prove effettuate a tre diverse temperature appositamente scelte ben distanti le une dalle altre per indagare il più ampio spettro di lavoro possibile. A 30°C si ottengono una bassissima conversione di cicloesanone ed un'elevata selettività in acido adipico. A 70°C si registra un aumento di conversione che ha come probabile conseguenza la diminuzione di selettività ad acido adipico a favore di un indesiderato incremento della selettività nei prodotti di combustione. La prova a 120°C, invece, mostra un diverso andamento dei parametri di conversione e selettività: infatti, nonostante il modesto aumento di conversione, si verifica un netto aumento nella produzione di CO<sub>x</sub> ovviamente favoriti da un punto di vista cinetico; sorprendenti, in queste condizioni, sono le bassissime rese in glutarico e succinico che probabilmente vengono in gran parte trasformati a CO<sub>x</sub>.

<b>T</b> (bar)	<b>Selet.</b> <b>AA</b> (%mol)	<b>Selet.</b> <b>AG</b> (%mol)	<b>Selet.</b> <b>AS</b> (%mol)	<b>Selet.</b> <b>AG + AS</b> (%mol)	<b>Selet.</b> <b>CO<sub>x</sub></b> <b>s.prod</b> (%mol)
<b>30</b>	100	0	0	0	0
<b>70</b>	51.6	7,8	1,6	9,4	39,1
<b>120</b>	39.1	0,8	0,2	1,0	90,6

**Tabella 7.9:** Valori di selettività in funzione della temperatura



**Figura 7.8:** Grafico della selettività vs temperatura

Una più dettagliata indagine alle possibili temperature intermedie, probabilmente permetterebbe di individuare una temperatura ottimale in corrispondenza della quale diminuzione di selettività in acido adipico e aumento di conversione corrisponderebbero con l'ideale compromesso.

Risulta perciò evidente come il bilanciamento tra le diverse reazioni parallele e consecutive sia il fattore chiave per l'ottenimento delle migliori prestazioni.

### 7.2.5 Prove in funzione della quantità di catalizzatore

Questa serie di prove è stata svolta come sempre variando soltanto il parametro d'interesse e mantenendo costanti tutte le altre variabili di reazione; in particolare la prove sono state effettuate per un tempo di 6 ore ciascuna, a temperatura di 70°C e ad una pressione di 4 bar.

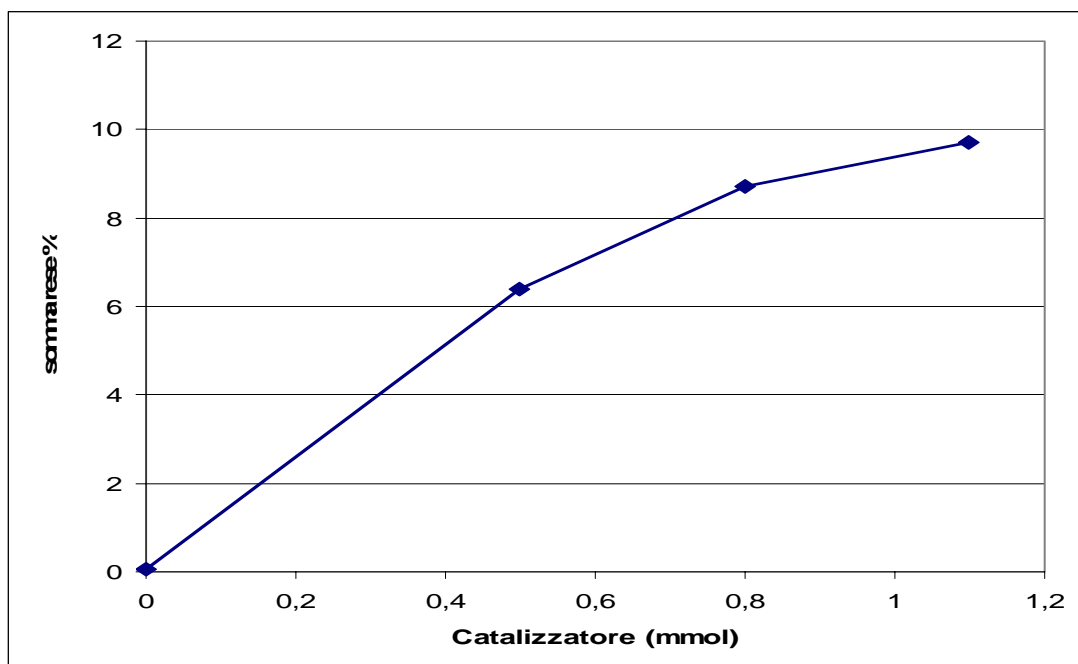
Un importante considerazione preliminare della quale è necessario tener conto, è come per sistemi semi-continui come questi, un aumento della quantità di catalizzatore corrisponde in pratica ad una variazione contemporanea di due parametri operativi: un aumento del tempo di contatto, riguardante il reagente alimentato in modo continuo (cioè l'ossigeno), e un aumento del rapporto catalizzatore/cicloesano, che corrisponde ad una variazione del tempo di reazione per il reagente alimentato in modo discontinuo.

<b>Cat.</b> (mmol)	<b>Resa AA</b> (%mol)	<b>Resa AG</b> (%mol)	<b>Resa AS</b> (%mol)	<b>Resa AG + AS</b> (%mol)	<b>Resa CO<sub>x</sub> s.prod</b> (%mol)	<b>Somma rese</b> (%mol)
<b>0</b>	0,03	0,01	0,01	0,02	0	0,05
<b>0,5</b>	3,3	0,5	0,1	0,6	2,5	6,4
<b>0,8</b>	5,3	0,7	0,1	0,8	2,6	8,7
<b>1,1</b>	6	0,8	0,2	1	2,7	9,7

**Tabella 7.10:** Valori di resa in funzione della quantità di catalizzatore

In Tabella 7.10 sono riportati i dati ottenuti con tali prove che sono stati riportati in grafico (figura 7.9).

L'andamento atteso da queste prove sarebbe quello di una proporzionalità diretta tra quantità di catalizzatore e conversione del cicloesano, cosa che si è verificata solo in parte.



**Figura 7.9:** *Grafico della conversione vs. quantità di catalizzatore*

Mentre in assenza di catalizzatore la reazione non procede, l'aggiunta di 0.5 mmol di  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  porta a valori significativi di conversione di cicloesanone, valori che sono ulteriormente incrementati, anche se in misura sicuramente minore, in presenza di quantità di catalizzatore ancora superiori. Quello realmente ottenuto è perciò un andamento con tendenza ad un "plateau": questo è probabilmente dovuto ad un limite di solubilità del composto di Keggin in cicloesanone (fase organica ritenuta la sede della catalisi in questione).

In Tabella 7.21 ed in 7.10 sono riportati i dati relativi alle selettività nei prodotti di reazione dai quali è possibile ricavare alcune importanti considerazioni

Cat. (mmolr)	Selet. AA (%mol)	Selet. AG (%mol)	Selet. AS (%mol)	Selet. AG + AS (%mol)	Selet. CO <sub>x</sub> s.prod (%mol)
0	60	20	20	40	0
0,5	51,6	7,8	1,6	9,4	27,8
0,8	60,9	8,0	1,1	9,2	29,9
1,1	61,9	8,2	2,1	10,3	39,1

Tabella 7.21: Valori di selettività in funzione della quantità di catalizzatore

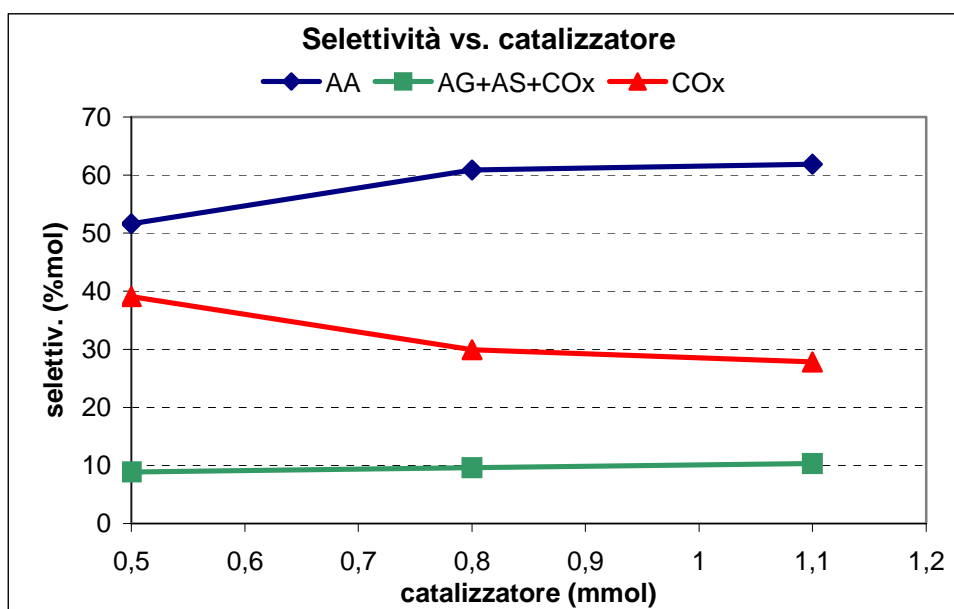


Figura 7.10: Grafico selettività vs. quantità di catalizzatore

In figura 7.10 si osserva un aumento della selettività ad acido adipico, ed una corrispondente diminuzione di quella ad ossidi di carbonio, ovvero l'opposto di quanto sarebbe logico aspettarsi, in corrispondenza dell'aumento di conversione. Anche in questo caso, è possibile che la variazione sia dovuta ad un aumento dello stato di ossidazione del composto di Keggin, a causa del maggior tempo di contatto al quale esso è sottoposto. L'ossigeno rimane, infatti, più a lungo a contatto con miscela di reazione contenente anche il catalizzatore solubilizzato, per cui lo stato di ossidazione del

composto di Keggin in condizioni stazionarie potrebbe risultare superiore.

### 7.2.6 Prove in funzione del GRADO DI RIDUZIONE

I dati riportati in questa sezione, sono stati interpretati assumendo che: (a) lo stato di ossidazione del composto di Keggin è funzione delle condizioni di reazione; (b) le prestazioni catalitiche vengono influenzate dallo stato di ossidazione del catalizzatore.

La procedura scelta per studiare l'effetto del grado di riduzione del catalizzatore sulle prestazioni catalitiche è stata preparare campioni di Keggin a diversi gradi di riduzione, caricarlo in reazione e verificarle le prestazioni catalitiche: per fare ciò sono stati quindi preparati alcuni campioni di  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  pre-ridotti, utilizzando quantità stechiometriche di idrazina. Il campione ridotto al 100% può essere considerato come quello contenente esclusivamente  $\text{V}^{4+}$  mentre gli altri campioni, con grado di riduzione pari al 25, 50 e 75%, sono costituiti da miscele di composti in cui il V è presente come  $\text{V}^{5+}$  e composti in cui è presente come  $\text{V}^{4+}$ . Il grado di riduzione è stato poi confermato per ritorno mediante ossidazione con una soluzione di permanganato di potassio.

<b>Grado di Rid.</b> (%)	<b>Resa AA</b> (%mol)	<b>Resa AG</b> (%mol)	<b>Resa AS</b> (%mol)	<b>Resa AG+AS</b> (%mol)	<b>Resa CO<sub>x</sub> s.prod</b> (%mol)	<b>Somma rese</b> (%mol)
<b>0</b>	3,3	0,5	0,1	0,6	2,5	6,4
<b>25</b>	4,8	0,6	0,08	0,68	4,8	10,28
<b>50</b>	4,6	0,6	0,1	0,7	6,5	11,8
<b>75</b>	3,1	0,3	0,04	0,34	2,8	6,24
<b>100</b>	2,3	0,3	0,06	0,36	1,5	4,16

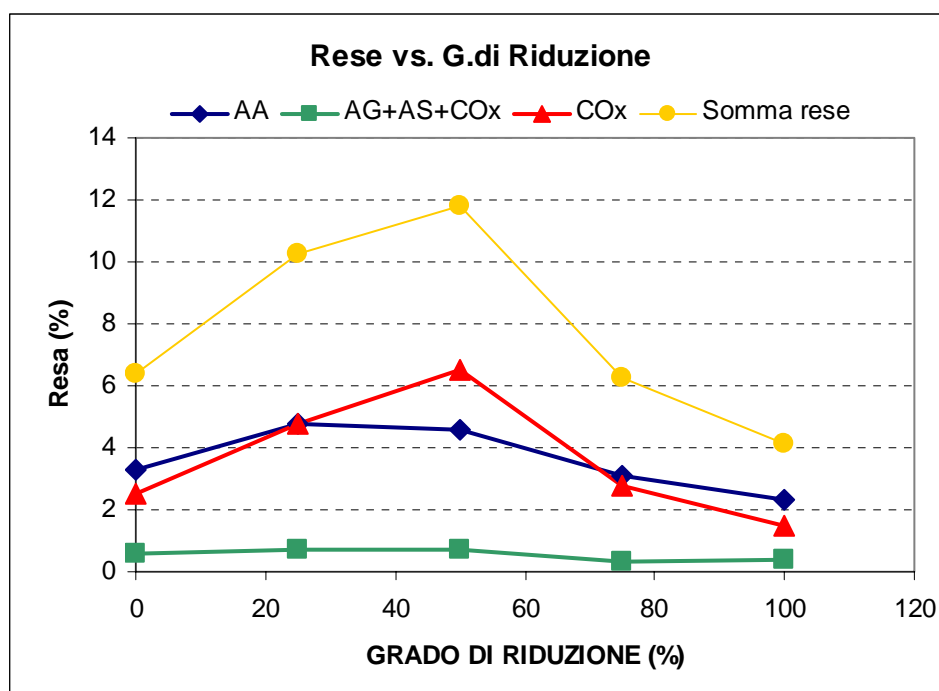
**Tabella 7.32:** Valori di resa in funzione del grado di riduzione



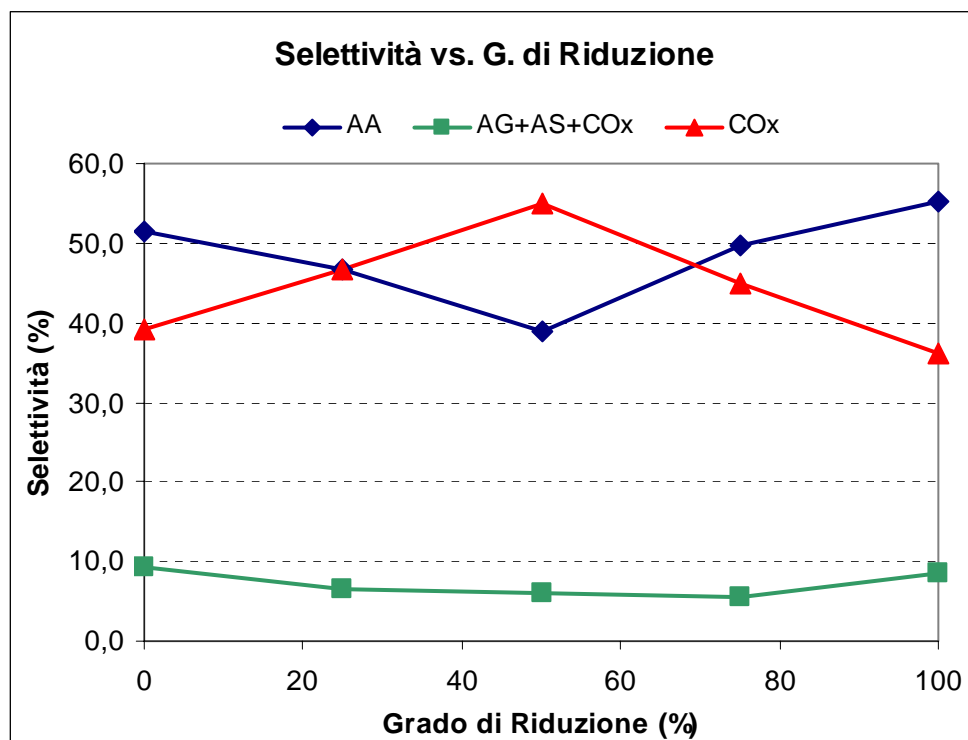
Grado di Rid. (%)	Selet. AA (%mol)	Selet. AG (%mol)	Selet. AS (%mol)	Selet. AG + AS (%mol)	Selet. CO <sub>x</sub> s.prod (%mol)
0	51,6	7,8	1,6	9,4	39,1
25	46,7	5,8	0,8	6,6	46,7
50	39,0	5,1	0,8	5,9	55,1
75	49,7	4,8	0,6	5,4	44,9
100	55,3	7,2	1,4	8,7	36,1

**Tabella 7.43:** Valori di selettività in funzione del grado di riduzione

In Tabella 7.32 ed in Tabella 7.43 sono riportati i dati relativi alle prove appena descritte mentre di seguito sono riportati in grafico gli andamenti di tali dati (figura 7.11 e figura 6.12).



**Figura 7.11:** Grafico delle rese vs. grado di riduzione



**Figura 7.12:** Grafico delle selettività vs. grado di riduzione

L'andamento delle selettività mostra, in corrispondenza del grado di riduzione del 50%, un minimo in acido adipico, glutarico e succinico, ed un massimo in ossidi di carbonio. In prima approssimazione, si potrebbe correlare questo andamento a quello della conversione; tuttavia, i dati di Figura 7.11 evidenziano che un aumento della conversione dal 6 al 12% porta ad una diminuzione della selettività ad acido adipico pari a solo 3-4 punti %, in conseguenza dell'aumento del contributo delle reazioni consecutive. Pertanto, l'effetto osservato è anche dovuto ad una variazione delle caratteristiche del catalizzatore, quando parzialmente ridotto. I dati indicano che quando il composto di Keggin è completamente ossidato o completamente ridotto è intrinsecamente più selettivo ad acido adipico.

I dati pertanto confermano le ipotesi fatte in merito all'effetto di parametri operativi quali la pressione e la quantità di catalizzatore. Uno dei fattori chiave per l'ottenimento di selettività migliori in acido adipico è costituito dalla possibilità di mantenere il catalizzatore nel

più elevato stato di ossidazione in condizioni di reazione. D'altra parte, questo implica anche una minore attività catalitica.

### 7.2.7 Reattività di $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $Pd_{2,5}PMo_{10}V_2O_{40}$

La letteratura scientifica, riporta numerosi lavori di ossidazione in fase liquida effettuati utilizzando poliossometallati a struttura Keggin di varia natura. Al fine di studiare l'effetto del vanadio in struttura e quello di un eventuale catione in sostituzione dei protoni presenti nell'acido, sono state effettuate prove con due catalizzatori diversi da quello utilizzato fino ad ora.

In particolare in Tabella 7.54 e Tabella 7.65 sono riportati i dati catalitici relativi a  $H_3PMo_{12}O_{40}$  ed a  $Pd_{2,5}PMo_{10}V_2O_{40}$ .

	AA (%mol)	AG (%mol)	AS (%mol)	AG+AS (%mol)	CO <sub>x</sub> (%mol)	Somma (%mol)
<b>Resa</b>	0,11	0,03	0	0,03	0	0,14
<b>Selettività</b>	78,6	21,4	0,0	21,4	0,0	100

*Tabella 7.54: Dati catalitici relativi al  $H_3PMo_{12}O_{40}$*

	AA (%mol)	AG (%mol)	AS (%mol)	AG+AS (%mol)	CO <sub>x</sub> (%mol)	Somma (%mol)
<b>Resa</b>	0.08	0.02	0.02	0.04	0.6	0.72
<b>Selettività</b>	44,4	11,1	11,1	22,2	33,3	100

*Tabella 7.65: Dati catalitici relativi al  $Pd_{2,5}PMo_{10}V_2O_{40}$*

Queste prove sono entrambe state effettuate nelle medesime condizioni ed in particolare caricando in autoclave 0,5mmol del catalizzatore in esame, una miscela di cicloesano ed acqua in rapporto volumetrico pari ad uno, alimentando in continuo ossigeno con una portata di 300 ml/min e mantenendo la temperatura a 70°C e la pressione a 4 bar.

Le evidenze sperimentali mostrano come in entrambi i casi non si ottengano valori di resa in adipico soddisfacenti o paragonabili a quelli ottenuti utilizzando l' $H_4PMo_{11}VO_{40}$ . Anche i valori di selettività risultano essere decisamente insoddisfacenti eccezion fatta per la

prova con  $\text{H}_3\text{PMoO}_{40}$ .

La prova condotta con l'acido fosfomolibdico, sembra sostenere l'ipotesi che la presenza di vanadio in struttura sia effettivamente di fondamentale importanza per ottenere buoni valori di attività catalitica accompagnati da una sufficiente selettività in adipico. In pratica, la presenza di vanadio porta ad un netto miglioramento delle proprietà ossidanti, nonché ad una più veloce riossidazione del composto ridotto da parte dell'ossigeno.

La prova condotta con il sale di palladio invece, mostra come la sostituzione dei protoni, o di parte di essi, con cationi di palladio II, porti ad un significativo abbassamento della attività catalitica: probabilmente tutto questo è dovuto ad una scarsa solubilità del catalizzatore nell'ambiente di reazione.

### 7.3 REATTIVITÀ IN FUNZIONE DEL NUMERO DI ATOMI DI V PRESENTI NELL'UNITÀ ANIONICA DI KEGGIN

Al fine di studiare l'andamento di reattività della reazione al variare del potenziale di ossidazione del catalizzatore (vedi tabella 2.4 capitolo 2), sono stati adoperati eteropoliacidi di Keggin,  $H^{(3+n)+}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]^{(3+n)-}$  a diverso numero di V (con n variabile da 0 a 2).

Le prove sono state realizzate caricando 0.5 mmol di composto di Keggin, 25 ml di cicloesano e 25 ml di acqua. La reazione è stata condotta a 70°C, per 6 ore ed alla pressione di 4 bar. La portata di ossigeno in alimentazione al reattore è pari a 300 cm<sup>3</sup>/min, misurata a temperatura ambiente e pressione atmosferica.

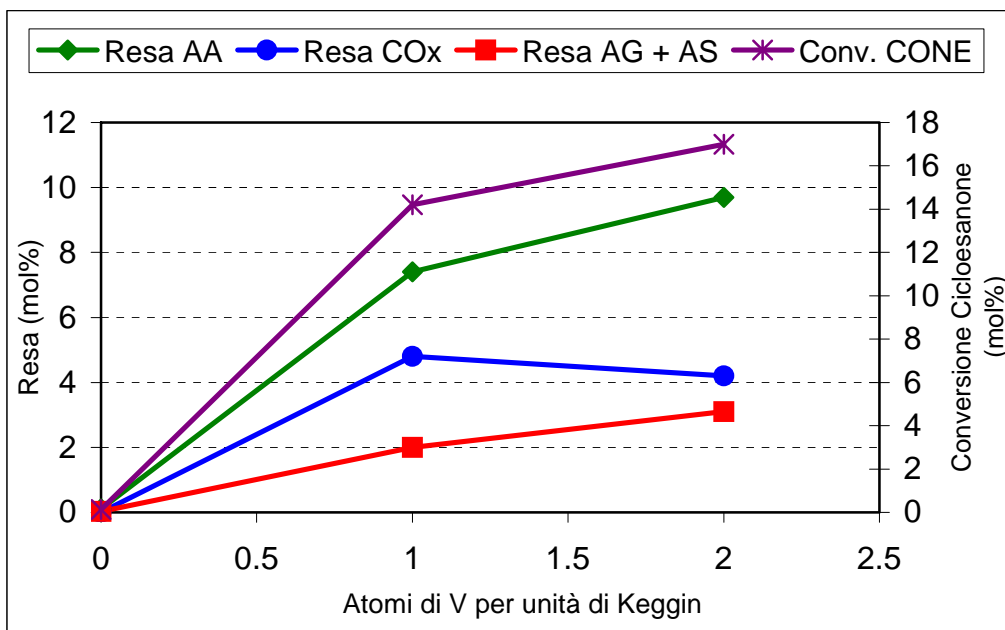
In tabella 7.16 sono riportati i valori di resa in funzione del numero di V presenti all'interno dell'eteropoliacido a struttura Keggin: come detto, a causa dei problemi derivanti dalla impossibilità di separare il catalizzatore, la conversione del cicloesano non può essere calcolata, che pertanto, seppur con approssimazione, viene assunta essere la somma delle rese percentuale nei prodotti di reazione.

KEGGIN	Resa AA (mol%)	Resa AG (mol%)	Resa AS (mol%)	Resa AG+AS (mol%)	Resa CO <sub>x</sub> sottopr. (mol%)	Somma Rese (mol%)
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	0.11	0.03	0.0	0.03	0.0	0.14
H <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	7.4	1.7	0.3	2.0	4.8	14.2
H <sub>5</sub> PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> O <sub>40</sub>	9.7	2.4	0.7	3.1	4.2	17.0

**Tabella 7.16:** Valori di resa in funzione del numero di atomi di V presenti nell'unità di Keggin.

I prodotti di reazione sono: acido adipico, acido glutarico, acido succinico e ossidi di carbonio.

In particolare in Figura 7.13 sono riportate la conversione in cicloesano e le rese in acido adipico, glutarico, succinico e  $\text{CO}_x$ , in funzione del numero di atomi di vanadio presenti nella struttura dell'anione di Keggin, per i campioni  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  e  $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ .



**Figura 7.13:** Grafico della conversione del cicloesano e della resa in funzione del numero di atomi di V presenti nell'unità di Keggin:  $\text{HPA-n}$  (0.5mmol), cicloesano (25ml),  $\text{H}_2\text{O}$  (25ml),  $70^\circ\text{C}$ ,  $\text{O}_2$  (4bar, 300ml/min), 6 ore.

Si osserva che all'aumentare del numero degli atomi di V nell'unità di Keggin, si ha un aumento dell'attività catalitica, come evidente dall'aumento della conversione di cicloesano.

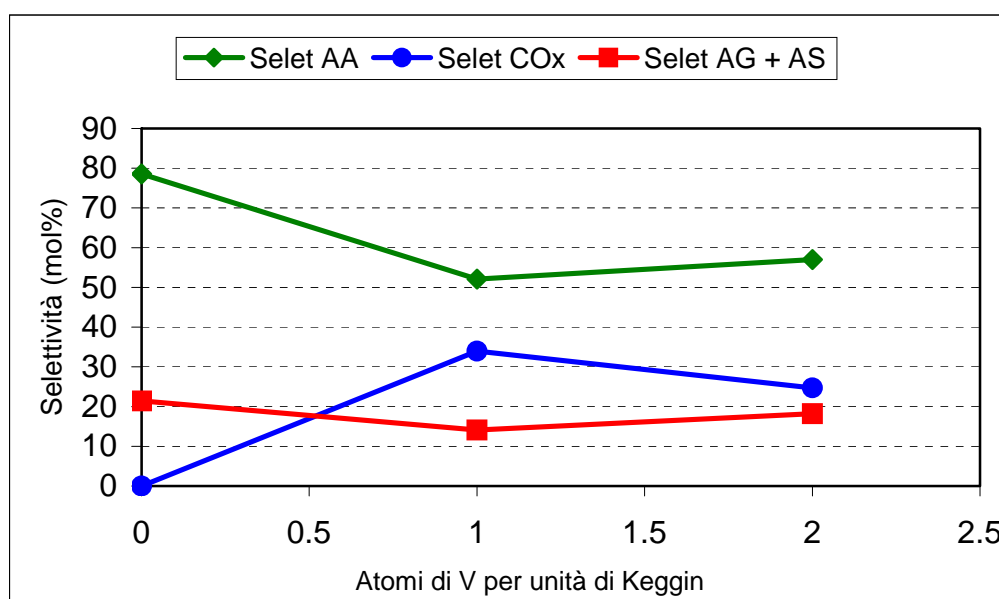
Questo dato è in accordo con l'incremento di riducibilità dei campioni: se lo stadio lento del meccanismo redox è la riduzione del composto di Keggin da parte del substrato (con il concomitante inserimento di ione  $\text{O}^{2-}$  sul reagente), una maggiore riducibilità accelera la velocità di questo stadio.

Il catalizzatore senza vanadio dà una conversione bassissima, con rese molto basse in acido adipico.

In Tabella 7.17 ed in Figura 7.14 sono riportati i valori di selettività in acido adipico, glutarico, succinico e CO<sub>x</sub>, in funzione del numero di atomi di V presenti nella struttura dell'anione di Keggin.

KEGGIN	Selet. AA (mol%)	Selet. AG (mol%)	Selet. AS (mol%)	Selet. AG+AS (mol%)	Selet. CO <sub>x</sub> sottoprodotti (mol%)
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	78.6	21.4	0.0	21.4	0.0
H <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	52.1	12.0	2.1	14.1	34.0
H <sub>5</sub> PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> O <sub>40</sub>	57.0	14.1	4.1	18.2	24.7

**Tabella 7.17:** Valori di selettività in funzione del numero di atomi di V presenti nell'unità di Keggin



**Figura 7.14:** Grafico selettività in funzione del numero di atomi di V presenti nell'unità di Keggin

Le selettività sono state espresse tenendo conto che la formazione dei sottoprodotti, acidi glutarico e succinico, avviene con la co-formazione di CO<sub>2</sub>, pertanto la selettività ad ossidi di carbonio indicata in Figura 7.14 è stata espressa sottraendo alla quantità di CO<sub>x</sub>

(CO + CO<sub>2</sub>) analizzata, la quantità di CO<sub>2</sub> corrispondente alla formazione dei sottoprodotti acido glutarico e succinico.

La selettività ad acido adipico per il composto senza vanadio è alta, a causa dell'apparente assenza di CO<sub>x</sub>. Una selettività elevata potrebbe essere spiegata considerando i bassi valori di conversione, e quindi la sostanziale assenza di reazione consecutive di degradazione ossidativa dell'acido adipico. E' tuttavia necessario tener conto che l'errore analitico, per rese così basse, è molto elevato.

I campioni contenenti V danno una selettività in acido adipico pari a circa 50-60%. E' quindi evidente che è necessaria la presenza di V per ottenere conversioni apprezzabili del cicloesanone.

Quanto detto, è stato anche confermato dai dati ottenuti dalle prove di reattività effettuate utilizzando come catalizzatori i sali di potassio degli eteropoliacidi.

In tabella 7.18 sono riportati i valori di resa nei prodotti della reazione in funzione del numero di atomi di vanadio presenti nella struttura dell'anione di Keggin dei sali di potassio.

KEGGIN	Resa AA (mol%)	Resa AG (mol%)	Resa AS (mol%)	Resa AG+AS (mol%)	Resa CO <sub>x</sub> sottopr. (mol%)	Somma Rese (mol%)
K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	0.3	0.0	0.0	0.0	1.6	2.07
K <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	5.9	1.5	0.4	1.9	3.9	11.3
K <sub>5</sub> PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> O <sub>40</sub>	7.9	1.7	0.5	2.2	3.8	13.7

**Tabella 7.18:** Valori di resa in funzione del numero di atomi di V presenti nell'unità di Keggin dei sali di potassio

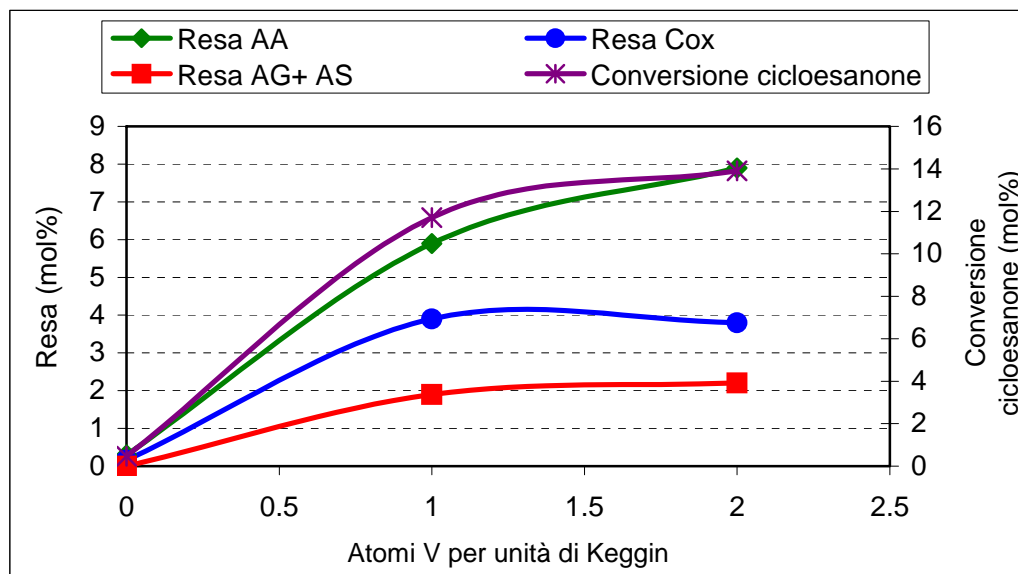
Per questi campioni, i profili di reattività ottenuti, sono simili a quelli riportati con gli eteropoliacidi.

Anche in questo caso si registra un aumento dell'attività catalitica all'aumentare del numero degli atomi di vanadio nell'unità di Keggin,



come è evidente dall'aumento di conversione del cicloesanoone (Figura 7.15).

I sali di potassio senza vanadio danno una conversione bassissima, con rese in acido adipico abbastanza basse.



**Figura 7.15:** Grafico della conversione del cicloesanoone e della resa in funzione de numero di atomi di V presenti nell'unità di Keggin dei sali di potassio dell'eteropoliacido: HPA-n (0.5mmol), cicloesanoone (25ml), H<sub>2</sub>O (25ml), 70°C, O<sub>2</sub> (4bar, 300ml/min), 6 h.

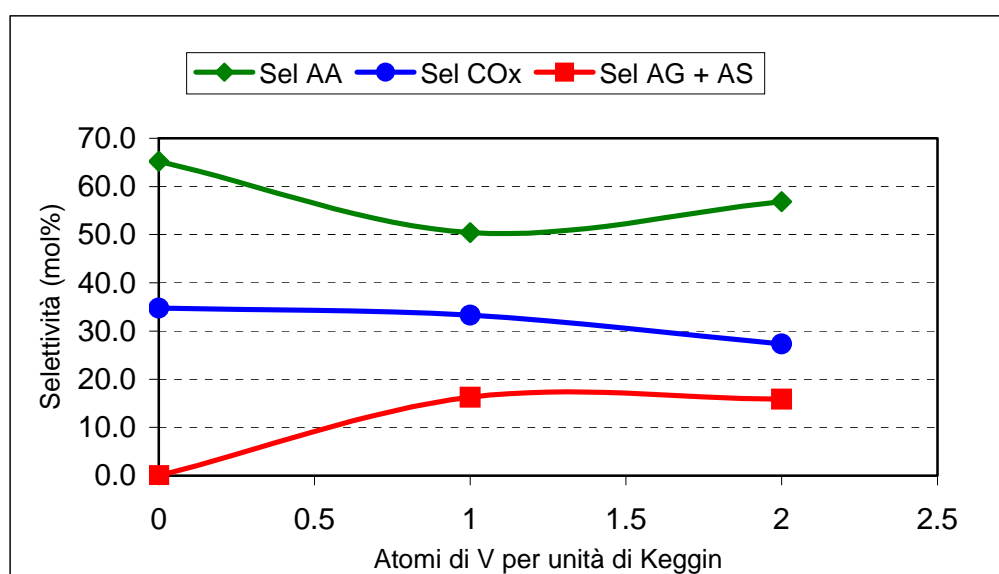
In tabella 7.19 e in Figura 7.16 sono riportati i valori di selettività ad acido adipico e nei sottoprodotti e in CO<sub>x</sub>.

Anche per i sali di potassio non contenenti vanadio, la selettività in acido adipico è alta a causa dell'apparente assenza, in questo caso, degli acidi glutarico e succinico.

Tuttavia, ancora una volta, i campioni contenenti vanadio, sono quelli più reattivi e i valori di selettività che si ottengono, sono simili a quelli riportati per gli eteropoliacidi, segno evidente che l'andamento di reattività dipende molto dalla presenza del vanadio.

KEGGIN	Selet. AA (mol%)	Selet. AG (mol%)	Selet. AS (mol%)	Selet. AG+AS (mol%)	Selet. CO <sub>x</sub> sottoprodotti (mol%)
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	14.5	0.0	0.0	0.0	7.7
H <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	52.2	13.3	3.5	16.8	34.5
H <sub>5</sub> PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> O <sub>40</sub>	57.7	12.4	3.6	16.1	27.7

**Tabella 7.19:** Valori di selettività in funzione del numero di atomi di V presenti nell'unità di Keggin dei sali di potassio.



**Figura 7.16:** Grafico della selettività in funzione del numero di atomi di V presenti nell'unità di Keggin dei sali di potassio degli eteropoliacidi

## 7.4 PROVE DI REATTIVITÀ CON ACIDO ACETICO

Gli studi presenti in letteratura dimostrano che le reazioni di ossidazione del cicloesanoone ad acido adipico con ossigeno in presenza di catalizzatori a base di eteropoliacidi sono fortemente influenzate dalla natura del solvente.

Per esempio, quando le ossidazioni vengono condotte con aria e con acido acetico come solvente, si nota in genere un aumento della velocità di ossidazione del substrato [2]. Lo stesso incremento avviene quando vengono utilizzati eteropolicomposti di Keggin come catalizzatori [3]. Ciò è dovuto alla ossidazione di acido acetico ad acido peracetico da parte di  $O_2$  (catalizzata dal metallo), e al fatto che l'acido peracetico agisce da ossidante nei confronti del substrato organico. La conseguente riduzione del peracetico ad acido acetico, e di nuovo l'ossidazione di questo da parte di  $O_2$ , permette la rigenerazione dell'ossidante.

Dalle prove di reattività condotte, si è visto che la formazione dell'acido peracetico è necessaria per la cinetica della reazione, in quanto l'acido acetico da solo non riesce ad attivare la reazione.

A tal proposito è stata condotta una reazione con acido acetico e ossigeno molecolare, senza l'ausilio del catalizzatore: i risultati di tale prova sono riportati in Tabella 7.20:

	<b>AA</b> (mol%)	<b>AG</b> (mol%)	<b>AS</b> (mol%)	<b>AG+AS</b> (mol%)	<b>COx</b> (mol%)	<b>Somma</b> (mol%)
<b>Resa</b>	0.19	0.0	0.0	0.0	0.15	0.34
<b>Selettività</b>	55.8	0.0	0.0	0.0	44.2	100

**Tabella 7.20:** Valori ottenuti nelle seguenti condizioni: cicloesanoone (25ml),  $H_2O + AcOH$  (25ml, rapporto vol.  $AcOH/H_2O = 1$ ),  $70^\circ C$ ,  $O_2$  (1 bar, 300ml/min), 6 h.

Dai valori ottenuti, si nota che la resa in acido adipico è bassissima, probabilmente perché l'ossigeno molecolare da solo, non riesce ad ossidare l'acido acetico ad acido peracetico e di conseguenza, neanche

il substrato organico viene ossidato. Pertanto, la presenza del catalizzatore (eteropolicomposto) è necessaria per l'attivazione della reazione.

#### 7.4.1 Prove in funzione del rapporto volumetrico acqua/acido acetico

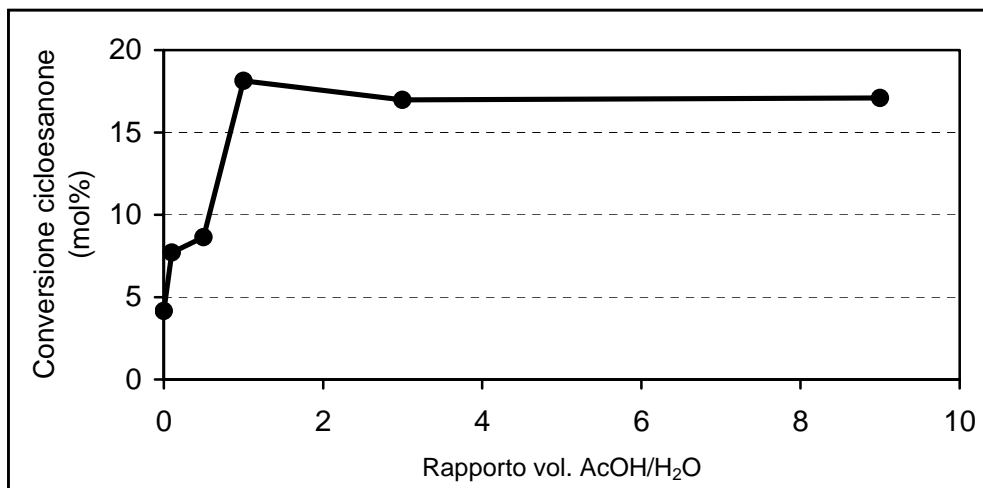
In seguito, si è deciso dunque, di studiare l'effetto dell'utilizzo di miscele acqua/acido acetico come solventi, con l'obiettivo di riuscire a incrementare la conversione del cicloesanoone; le prove sono state condotte utilizzando come catalizzatore  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , ad una pressione pari ad 1 bar, variando il rapporto volumetrico tra i due solventi; le altre condizioni sono le stesse delle prove riportate nelle Figure 7.13 e 7.15.

In tabella 7.21 sono riportati i valori di resa in acido adipico e nei sottoprodotti mentre un Figura 7.17 è mostrato l'andamento di conversione del cicloesanoone in funzione del rapporto acido acetico/ $\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Rapporto AcOH/<math>\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>Resa AA (mol%)</b>	<b>Resa AG (mol%)</b>	<b>Resa AS (mol%)</b>	<b>Resa AG+AS (mol%)</b>	<b>Resa <math>\text{CO}_x</math> sottopr. (mol%)</b>	<b>Somma Rese (mol%)</b>
0	2.2	0.2	0.0	0.2	1.7	4.1
0.1	4.5	0.7	0.2	0.9	2.2	7.6
0.5	5.5	0.9	0.3	1.2	1.8	8.5
1	11.3	2.1	0.0	2.1	4.7	18.1
3	10.0	1.8	0.0	1.8	5.1	16.9
9	9.3	1.9	0.0	1.9	5.9	17.1

**Tabella 7.21** : Valori di resa in funzione del rapporto volumetrico AcOH/ $\text{H}_2\text{O}$ .

La conversione del cicloesanoone aumenta aumentando il rapporto tra acido acetico ed acqua, fino al raggiungimento del valore massimo di conversione in corrispondenza del rapporto 1 (Figura 7.17); pertanto, l'aggiunzione di acido acetico favorisce la cinetica della reazione.



**Figura 7.17:** Grafico della conversione di cicloesanoone in funzione del rapporto volumetrico AcOH/H<sub>2</sub>O: HPA-n (0.5mmol), cicloesanoone (25ml), H<sub>2</sub>O + AcOH (25ml), 70°C, O<sub>2</sub> (1bar, 300ml/min), 6h.

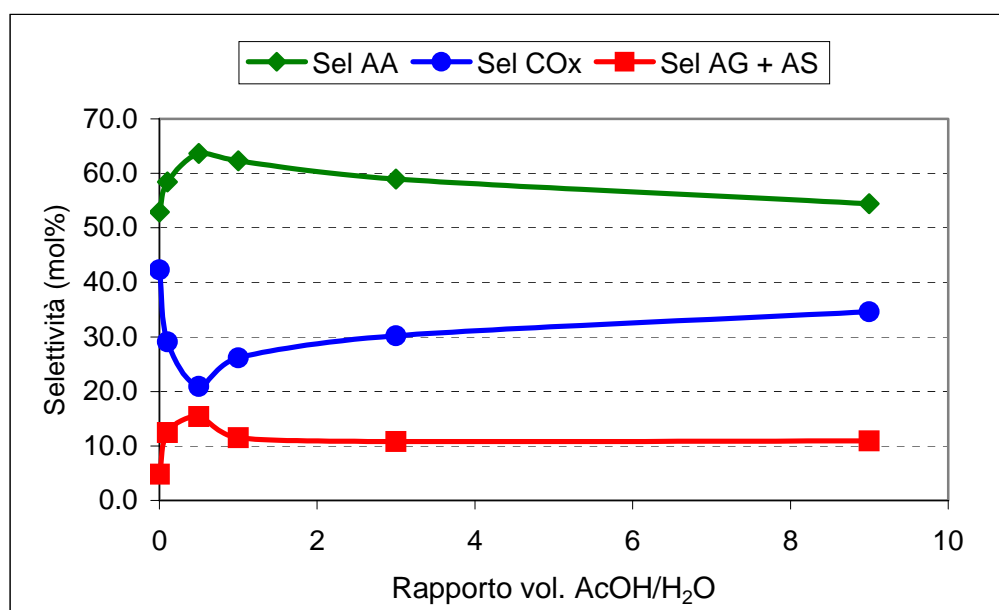
Questo andamento indica che l'acido peracetico, ottenuto per reazione dell'acido acetico con O<sub>2</sub> (probabilmente catalizzata dall'eteropolicomposto) è un ossidante più efficace dell'ossigeno molecolare. Si raggiunge tuttavia un valore massimo di conversione in corrispondenza del rapporto unitario, oltre il quale la conversione non cambia. E' probabile quindi, che la generazione dell'acido peracetico diventi lo stadio limitante del processo, o a causa del raggiungimento del valore massimo di TOF del catalizzatore, o a causa di una limitazione nel trasferimento dell'ossigeno dalla fase gas alla fase.

I valori di selettività sono riportati in tabella 7.22 e in Figura 7.18.

La selettività in acido adipico inizialmente aumenta, nonostante l'aumento di conversione, che dovrebbe favorire le reazioni consecutive di decomposizione dell'acido adipico; aumentano anche le selettività ad acido glutarico e succinico, mentre diminuisce quella ad ossidi di carbonio.

Rapporto AcOH/H <sub>2</sub> O	Selet. AA (mol%)	Selet. AG (mol%)	Selet. AS (mol%)	Selet. AG+AS (mol%)	Selet. CO <sub>x</sub> sottoprodotti (mol%)
0	52.9	4.8	0.0	4.8	42.3
0.1	58.4	9.7	2.7	12.4	29.1
0.5	63.7	11.3	4.1	15.4	20.9
1	62.3	11.5	0.0	11.5	26.1
3	58.9	10.8	0.0	10.8	30.2
9	54.4	10.9	0.0	10.9	34.6

**Tabella 7.22:** Valori di selettività in funzione del rapporto volumetrico AcOH/H<sub>2</sub>O.



**Figura 7.18:** Grafico della selettività in funzione del rapporto volumetrico AcOH/H<sub>2</sub>O.

Gli effetti descritti, sono spiegabili solo considerando una variazione del meccanismo, con il passaggio da una reazione in cui l'ossidante è l'ossigeno molecolare, ad una in cui l'ossidante si genera per reazione tra acido acetico ed O<sub>2</sub>.

Per rapporti di alimentazione superiori ad 1, la selettività diminuisce, ed in corrispondenza aumenta quella ad ossidi di carbonio. Poiché la

conversione non cambia, questo effetto non è attribuibile ad un maggior contributo delle reazioni consecutive; può essere correlato o ad una variazione dei contributi di ossidazione diretta da parte di O<sub>2</sub> e da parte dell'acido peracetico, o al fatto che un eccesso di quest'ultimo favorisce le reazioni di degradazione ossidativa.

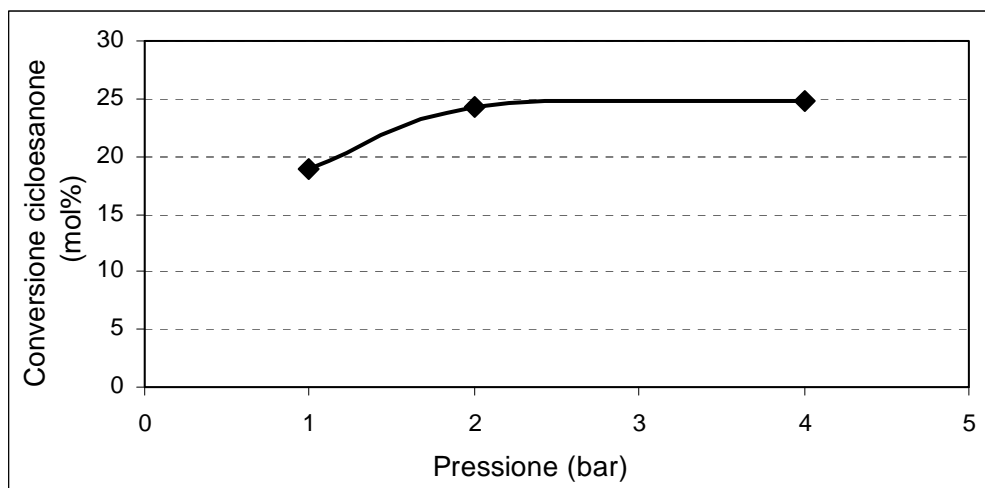
#### 7.4.2 Prove in funzione della pressione

Per completare lo studio della reattività dell'eteropoliacido di Keggin H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>, è stato indagato l'effetto dei principali parametri operativi (pressione, tempo) utilizzando il rapporto ottimale AcOH/H<sub>2</sub>O (=1) al fine di determinare lo schema di reazione, e quindi di identificare le condizioni di reazione in cui si possono raggiungere le prestazioni migliori.

In tabella 7.23 vengono riportati i valori di resa ottenuti al variare della pressione e in Figura 7.19 viene riportato l'andamento di conversione del cicloesanone in funzione della pressione.

<b>Pressione</b> (bar)	<b>Resa</b> <b>AA</b> (mol%)	<b>Resa</b> <b>AG</b> (mol%)	<b>Resa</b> <b>AS</b> (mol%)	<b>Resa</b> <b>AG+AS</b> (mol%)	<b>Resa</b> <b>CO<sub>x</sub></b> <b>sottopr.</b> (mol%)	<b>Somma</b> <b>Rese</b> (mol%)
1	11.3	2.1	0.0	2.1	4.7	18.1
2	13.3	2.7	0.4	3.1	7.8	24.2
4	14.0	4.6	1.1	5.7	5.2	24.9

**Tabella 7.23:** Valori di resa in funzione della pressione.



**Figura 7.19:** Grafico della conversione del cicloesano in funzione della pressione: HPA-n (0.5mmol), cicloesano (25ml),  $H_2O + AcOH$  (25ml, rapporto vol.  $AcOH/H_2O = 1$ ),  $70^\circ C$ ,  $O_2$  (300ml/min), 6 h.

E' importante notare che in queste prove la portata molare di alimentazione è stata mantenuta costante, pari a  $300 \text{ cm}^3/\text{min}$  (misurata a P e T ambiente). Questo implica che un aumento di pressione nel reattore porta anche ad un aumento del tempo effettivamente impiegato dalla corrente di ossigeno per attraversare il volume del reattore, e quindi ad un aumento del tempo di contatto. Inoltre, all'aumentare della pressione, si ha anche un aumento della concentrazione di ossigeno in fase liquida, che è funzione della P totale (questo è stato dimostrato nelle prove sperimentali condotte in precedenza [paragrafo 7.2.3]). Quanto appena detto, può essere utilizzato per motivare l'aumento della conversione all'aumentare della pressione di esercizio osservato in Figura 7.19, considerazione supportata anche dalla legge di Henry: l'aumento di pressione, infatti, porta sicuramente ad un aumento della concentrazione di ossigeno in fase liquida e quindi ad una maggiore capacità ossidativa del sistema di reazione.

Si osserva però, che l'effetto della pressione non è particolarmente rilevante; si ha un modesto incremento della conversione all'aumentare della pressione, e una leggera diminuzione della selettività ad acido adipico, (Figura 7.20) dovuta soprattutto ad un

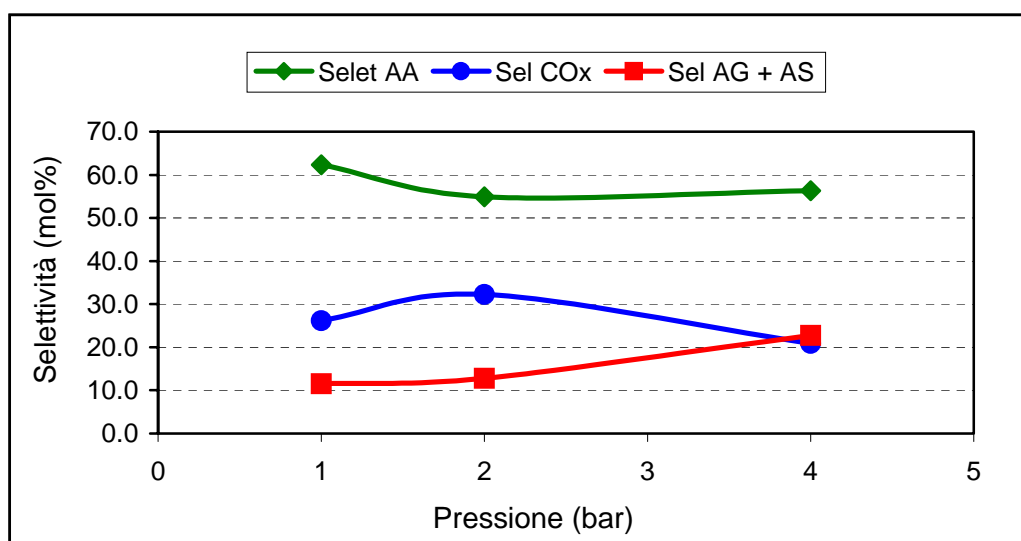


incremento della selettività ad acido glutarico e succinico (mentre la selettività a CO<sub>x</sub> diminuisce). Anche in questo caso, l'effetto è meno rilevante di quello che era stato osservato in assenza di acido acetico [4]. Se la conversione dipende poco dalla pressione, vuol dire che il trasferimento dell'ossigeno dalla fase gas alla fase liquida non limita la cinetica della reazione, e quindi l'effetto della pressione va oltre ad un semplice effetto cinetico dovuto alla concentrazione di ossigeno in fase liquida come detto sino ad ora.

Gli andamenti di selettività sono riportati in tabella 7.24 ed in Figura 7.20.

Pressione (bar)	Selet. AA (mol%)	Selet. AG (mol%)	Selet. AS (mol%)	Selet. AG+AS (mol%)	Selet. CO <sub>x</sub> sottoprodotti (mol%)
1	62.3	11.5	0.0	11.5	26.1
2	54.9	11.1	1.7	12.8	32.3
4	56.3	18.5	4.3	22.8	20.9

**Tabella 7.24:** Valori di selettività in funzione della pressione.



**Figura 7.20:** Grafico delle selettività in funzione della pressione.

Dal grafico riportato in figura 7.20 è evidente che l'aumento di pressione favorisce la formazione degli acidi succinico e glutarico, a scapito delle reazioni di combustione.

Poiché le reazioni coinvolte sono praticamente irreversibili, l'andamento osservato non può essere ricondotto ad una variazione tra le diverse velocità per le reazioni coinvolte, in funzione della loro stechiometria e della corrispondente variazione del numero di moli. E' quindi probabile che l'effetto sia dovuto ad una modifica delle caratteristiche del catalizzatore, a loro volta causate dalla presenza di una maggiore concentrazione di ossigeno in fase liquida.

#### 7.4.3 Prove in funzione del tempo di reazione

L'altro parametro investigato, oltre alla pressione, è stato il tempo di reazione.

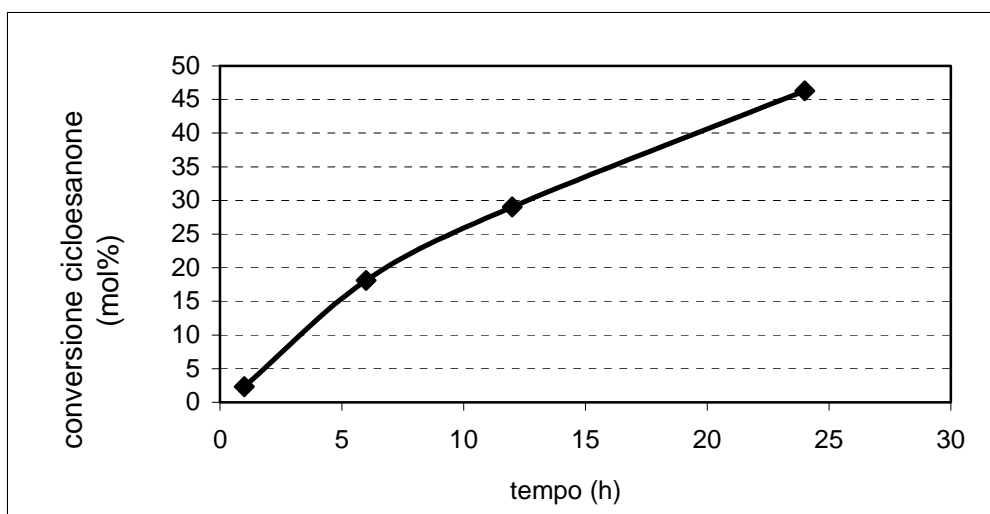
L'effetto del tempo di reazione sulle prestazioni del campione  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  alla pressione di 1 bar e alla temperatura di 70°C, con rapporto acido acetico/acqua pari a 1, è riportato in Figura 7.21. La portata d'ossigeno in alimentazione al reattore è di 300 ml/min, misurato a temperatura ambiente e a pressione atmosferica.

In tabella 7.25 vengono riportati i valori di resa in funzione del tempo di reazione.

<b>Tempo</b> (ore)	<b>Resa</b> <b>AA</b> (mol%)	<b>Resa</b> <b>AG</b> (mol%)	<b>Resa</b> <b>AS</b> (mol%)	<b>Resa</b> <b>AG+AS</b> (mol%)	<b>Resa</b> <b>CO<sub>x</sub></b> <b>sottopr.</b> (mol%)	<b>Somma</b> <b>Rese</b> (mol%)
1	1.8	0.0	0.0	0.0	0.6	2.3
6	11.3	2.1	0.0	2.1	4.7	18.1
12	14.4	3.6	1.2	4.8	9.9	29.1
24	23.1	6.7	3.1	9.8	13.4	46.3

**Tabella 7.25:** Valori di resa in funzione del tempo di reazione

Dal grafico (Figura 7.21), si osserva che la conversione aumenta in modo pressochè lineare all'aumentare del tempo di reazione: in effetti, poiché l'ossidante è alimentato in modo continuo, l'ossigeno non costituisce il reagente limitante per la reazione, perciò è possibile il raggiungimento della conversione totale. Un'ulteriore indicazione ottenibile con questi dati, è che non vi sono fenomeni di disattivazione del catalizzatore, poiché se presenti non avrebbero portato ad una proporzionalità diretta tra conversione e tempo.



**Figura 7.21:** Grafico della conversione del cicloesano in funzione del tempo di reazione: HPA-n (0.5mmol), cicloesano (25ml), H<sub>2</sub>O + AcOH (25ml, rapporto vol. AcOH/H<sub>2</sub>O =1), 70°C, O<sub>2</sub> (1bar, 300ml/min).

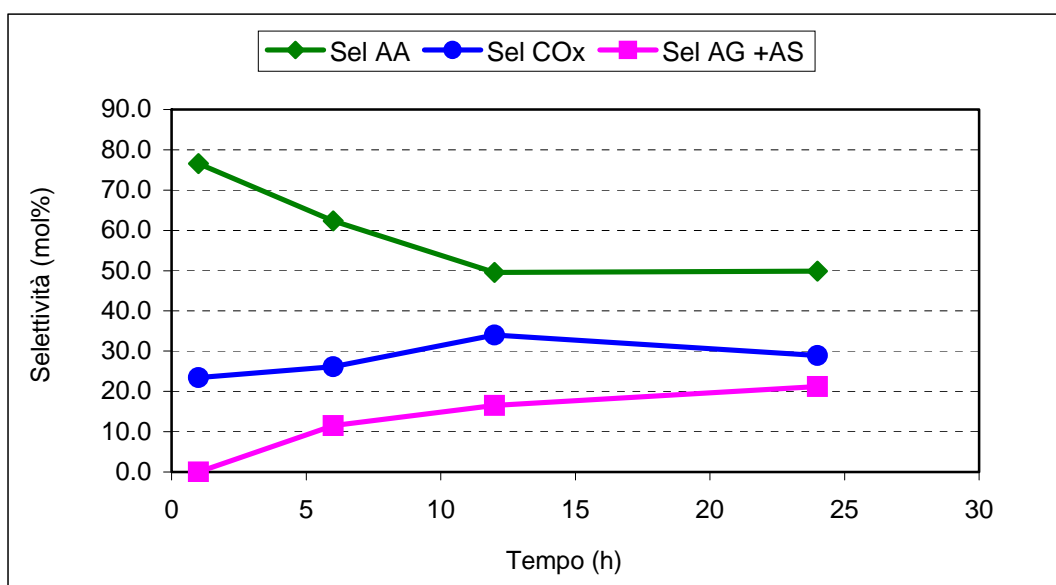
L'aumento del tempo di reazione porta ad un aumento progressivo della conversione del cicloesano; si raggiunge una conversione del 46%, con una selettività ad acido adipico pari al 50%.

La selettività iniziale (estrapolata a conversione nulla) ad acido adipico è molto elevata, maggiore di quella conseguita con solo H<sub>2</sub>O come solvente [paragrafo 7.2.2]; la selettività iniziale era infatti in questo caso pari a circa il 50%. Questo indica che il processo in cui l'acido peracetico costituisce la specie ossidante è intrinsecamente più selettivo di quello in cui l'ossidante è invece l'ossigeno molecolare.

In tabella 7.26 ed in Figura 7.22 vengono riportati i valori di selettività per i prodotti della reazione in funzione del tempo di reazione.

Tempo (ore)	Selet. AA (mol%)	Selet. AG (mol%)	Selet. AS (mol%)	Selet. AG+AS (mol%)	Selet. CO <sub>x</sub> sottoprodotti (mol%)
1	76.6	0.0	0.0	0.0	23.4
6	62.3	0.0	11.5	11.5	26.1
12	49.6	4.1	12.4	16.5	34.0
4	49.9	6.7	14.4	21.1	28.9

**Tabella 7.26:** Valori di selettività in funzione del tempo di reazione.



**Figura 6.28:** Grafico delle selettività in funzione del tempo di reazione

La selettività iniziale di acidi glutarico e succinico è nulla, ed aumenta all'aumentare del tempo di reazione; questi prodotti si formano quindi soltanto per reazione consecutiva di degradazione dell'acido adipico. La selettività iniziale ad ossidi di carbonio è invece pari a circa il 20%; esiste quindi un contributo parallelo di ossidazione totale del cicloesano; la selettività a CO<sub>x</sub> poi aumenta leggermente;

l'incremento di selettività ai sottoprodotti corrisponde ovviamente ad una diminuzione della selettività ad acido adipico.

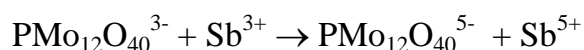
Queste prove indicano quindi, che un limite intrinseco della reazione, quando catalizzata da questi sistemi, è proprio la presenza di trasformazioni consecutive sul prodotto desiderato: all'aumentare della conversione si registra un aumento della resa in adipico però non proporzionale alla conversione stessa a causa della diminuzione di selettività.

## 7.5 EFFETTO DELLA NATURA DEI CATIONI NEGLI ETEROPOLICOMPOSTI

Uno dei problemi riscontrati nel corso delle prove è legato alla elevata solubilità dei composti di Keggin nell'ambiente di reazione, sia quando il solvente è acqua, sia quando è acido acetico o miscele dei due. Anche nel caso dei sali di K, generalmente considerati più insolubili dei corrispondenti acidi, si ha la parziale solubilizzazione del catalizzatore nell'ambiente di reazione. Questo complica notevolmente il procedimento di analisi, ed inoltre rende il processo difficilmente applicabile a livello industriale, perché impedisce il recupero e riciclo del catalizzatore.

Abbiamo pertanto deciso di studiare la reattività di eteropolicomposti in cui il catione fosse diverso da  $H^+$  o  $K^+$ ; infatti, è noto che la solubilità dei composti di Keggin in ambiente acquoso o organico dipende dal tipo di catione presente. Il tipo di catione può anche influenzare la reattività; per esempio, l'utilizzo di ioni di metalli di transizione ( $Fe^{2+/3+}$ ) o di post-transizione ( $Sb^{3+/5+}$ ) può alterare le proprietà redox dell'anione di Keggin. Un effetto importante è la presenza di reazioni tra lo ione  $Mo^{6+}$  nell'anione di Keggin e il catione, con scambio di elettroni e formazione di un eteropolicomposto ridotto.

Questo avviene per esempio quando Sb e Fe sono i cationi del composto:



dove formalmente due ioni  $Mo^{6+}$  nel composto sono stati ridotti a  $Mo^{5+}$  (in realtà i due elettroni sono delocalizzati sull'intero anione). La formazione di un composto ridotto, stabile anche in condizioni ossidanti, ha portato ad un netto incremento della selettività in reazioni di ossidazione selettiva condotte in fase gas, quali la sintesi di acido metacrilico da isobutano [5][6].

Il catione può essere in realtà presente nel composto di Keggin come ione parzialmente idrolizzato.

In Tabella 7.27 viene riportato l'elenco dei campioni preparati, e la loro composizione. I campioni sono stati preparati mediante precipitazione dei corrispondenti sali insolubili, addizionando alla soluzione acquosa contenente l'acido di Keggin (preparato a sua volta col metodo dell'eterato) i corrispondenti sali dei cationi. E' stato preparato anche un composto con catione organico,  $N(C_4H_9)_4^+$ , che è invece completamente solubile in cicloesano.

I campioni SbV, Sb e FeV si presentano ridotti, come evidente dal caratteristico colore blu sviluppato da questi composti in presenza di ione  $Mo^{5+}$ ; il colore deriva dalla banda di trasferimento di carica intervalenza tra Mo ridotto e Mo ossidato. La riduzione deriva dalla reazione redox dell'anione con gli ioni  $Fe^{2+}$  e  $Sb^{3+}$ , che avviene durante la precipitazione del composto di Keggin insolubile in ambiente acquoso.

Campione ( sigla )	Catione	Anione	Solubilità in ambiente di reazione
SbV	$[(NH_4)_{2.75+0.25x}Sb_{0.25}(OH)_{0.25x}]^{4+}$ ( $x=1\div 5$ )	$[PMo_{11}VO_{40}]^{4-}$	Insolubile
Sb	$[(NH_4)_{1.75+0.25x}Sb_{0.25}(OH)_{0.25x}]^{3+}$ ( $x=1\div 5$ )	$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	Insolubile
CsV	$[Cs_4]^{4+}$	$[PMo_{11}VO_{40}]^{4-}$	Insolubile
NV	$[(NH_4)_4]^{4+}$	$[PMo_{11}VO_{40}]^{4-}$	Solubile
FeV	$[(NH_4)_{1+x}Fe(OH)_x]^{4+}$ ( $x=1\div 3$ )	$[PMo_{11}VO_{40}]^{4-}$	Insolubile
NBV	$[(NBu_4)_4]^{4+}$	$[PMo_{11}VO_{40}]^{4-}$	Solubile in cicloesano
HV	$[HVO]^{3+}$	$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	Solubile

Tabella 7.27: Composizione degli eteropolicomposti di Keggin preparati.

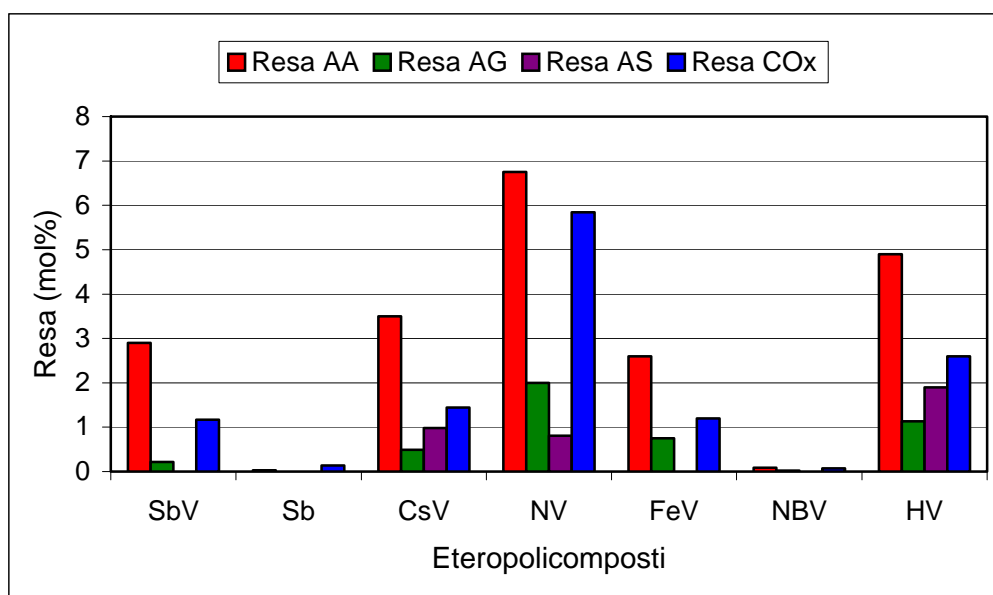
In Tabella 7.28 e in Figura 7.23 vengono riportati i risultati delle prove di reattività condotte con diversi eteropolicomposti, nelle seguenti condizioni: T di 70°C, O<sub>2</sub> (4 bar, 300 ml/min), 6 ore.

<b>Campione</b>	<b>Resa AA (mol%)</b>	<b>Resa AG (mol%)</b>	<b>Resa AS (mol%)</b>	<b>Resa AG+AS (mol%)</b>	<b>Resa CO<sub>x</sub> sottopr. (mol%)</b>	<b>Somma Rese (mol%)</b>
SbV	2.9	0.2	0.0	0.2	1.2	4.3
Sb	0.03	0.0	0.0	0.0	0.1	0.13
CsV	3.5	0.5	0.9	1.4	1.4	6.3
NV	6.7	2.0	0.8	2.8	5.8	15.3
FeV	2.6	0.7	0.0	0.7	1.2	4.5
NBV	0.09	0.02	0.0	0.02	0.07	0.18
HV	4.9	1.1	1.9	3.0	2.6	10.5

**Tabella 7.28:** Valori di resa in funzione della natura del catione negli eteropolicomposti.

Dal grafico in Figura 7.23 si nota che la maggior parte dei campioni insolubili in ambiente di reazione hanno dato rese nei prodotti di reazione più basse dei composti solubili (HV) o dei composti parzialmente solubili quali i sali di ammonio e di potassio. Quindi, la reattività di questi composti è apprezzabile soltanto quando essi sono disciolti, e la catalisi è quindi di tipo omogeneo. Inoltre, si conferma che è necessaria la presenza di V nell'anione per avere buona attività. Per quanto riguarda il NBV, l'andamento di reattività si discosta da quanto detto prima in quanto, pur essendo presente il V nell'unità anionica del Keggin, i valori di resa ottenuti con questo catalizzatore sono estremamente bassi; ciò potrebbe essere spiegabile se si considera che questo composto è solubile in fase organica (cicloesano) e non in fase acquosa.





**Figura 7.23:** Grafico delle Rese in funzione in funzione della natura del catione negli eteropolicomposti: 70°C,  $O_2$  (4 bar, 300ml/min), 6h

In queste condizioni risulta praticamente nullo l'effetto di solvatazione e il sale non si scinde nelle sue coppie ioniche, pertanto l'azione catalitica dell'anione di Keggin viene rallentata se non inibita. L'effetto di trasferimento di fase da parte del catione  $(NBu_4)^+$ , che si sperava di ottenere non si verifica. Quello che ci si aspettava, era un comportamento nettamente diverso, ovvero una scissione del sale di Keggin nel quale la parte anionica fosse preferenzialmente nella fase acquosa e la parte cationica restasse in fase organica, da qui quest'ultima avrebbe dovuto reagire come trasferitore di fase, trasportando l'anione di Keggin in ambiente organico, dove a contatto con il cicloesanoone, avrebbe potuto agire da ossidante più selettivo. Probabilmente quello che si verifica è che il catione  $(NBu_4)^+$  crea un guscio idrofobo congelando la struttura secondaria del Keggin nella fase organica.

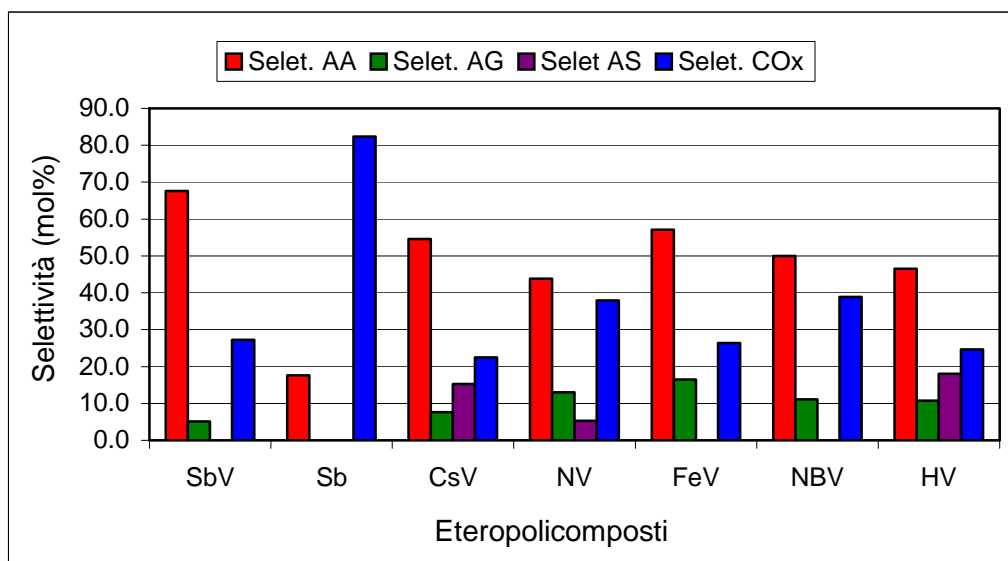
In tabella 7.29 ed in figura 7.24 vengono riportati i valori di selettività ottenuti dalle prove di reattività con gli eteropolicomposti elencati in tabella 7.27.

Per quanto riguarda la selettività ad acido adipico, i campioni più selettivi sono quelli che danno valore di conversione più basso, intorno al 3-4%, cioè i campioni SbV, FeV e CsV.

Il campione meno selettivo è quello non contenente vanadio (Sb); è favorita infatti la reazione di combustione a discapito della formazione degli acidi.

<b>Campione</b>	<b>Selet. AA (mol%)</b>	<b>Selet. AG (mol%)</b>	<b>Selet. AS (mol%)</b>	<b>Selet. AG+AS (mol%)</b>	<b>Selet. CO<sub>x</sub> sottoprodotti. (mol%)</b>
SbV	67.6	5.1	0.0	5.1	27.3
Sb	17.6	0.0	0.0	0.0	82.4
CsV	54.6	7.6	15.3	22.9	22.5
NV	43.8	13.0	5.3	18.3	37.9
FeV	57.1	16.5	0.0	16.5	26.4
NBV	50.0	11.1	0.0	11.1	38.9
HV	46.5	10.7	18.0	28.7	24.7

**Tabella 7.29:** Valori di selettività in funzione della natura del catione negli eteropolicomposti



**Figura 7.24:** Grafico delle Rese in funzione della natura del catione negli eteropolicomposti.

I dati indicano quindi, che la selettività è funzione principalmente del grado di conversione conseguito, come è lecito aspettarsi per uno schema di reazione di tipo consecutivo, mentre non sembra che possa essere incrementata mediante la preparazione di un catalizzatore contenenti cationi in grado di dare reazione redox con l'anione di Keggin.

## Bibliografia

- [1] Ulmann 4<sup>th</sup> edition, vol 7, p.106-113.
- [2] P. Arpentier, F.Cavani, F.Trifirò, “*The Tecnology of Catalytic Oxidations*”; Editions Technip, France, 2001.
- [3] J.M.Bregeault e A.atlamsami; *J.Org.Chem.*1993, 58, 5663-5665.
- [4] G. Mestl, T. Ilkenhans, D.Spielbauer et all.; *Applied Catalysis A: General*; 210 (2001) 13-34.
- [5] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifirò, *Topics Catal.*, 23(1-4) (2003) 119.
- [6] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifirò, E. Etienne, *Catal. Today*, 71 (2001) 97.



## 8

### CONCLUSIONI

La prima parte di questo lavoro di dottorato ha riguardato lo studio di catalizzatori a base di poliossometallati (eteropolicomposti) di Keggin per la reazione di ossidazione di cicloesanone ad acido adipico con ossigeno, al fine di esplorare l'eventuale possibilità di sviluppare un nuovo processo pulito per la produzione dell'acido adipico stesso.

L'intero studio è stato dedicato all'apprendimento delle migliori condizioni operative e del migliore eteropolicomposto di Keggin da utilizzare.

Sono stati testati diversi catalizzatori, di seguito elencati:

- $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
- $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$
- $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$
- $\text{K}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$
- $\text{K}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$
- $(\text{NH}_4)_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$
- $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$
- $(\text{NBu}_4)_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$
- $\text{VOHPMo}_{12}\text{O}_{40}$
- $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_{40}$
- $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{VSb}_{0.25}\text{O}_{40}$
- $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{FeO}_{40}$

Tutte le prove di reattività hanno dimostrato che i catalizzatori non contenenti vanadio danno risultati molto scarsi: le loro prestazioni sono molto inferiori a quelle dei composti contenenti vanadio, non solo in termini di attività, ma anche di selettività ad acido adipico. In accordo con quanto noto dalla letteratura scientifica, la presenza di vanadio in struttura, sembra importante per due possibili motivi:

1. aumenta le proprietà ossidanti dell'acido fosfomolibdico, aumentando cioè lo stadio di riduzione del Keggin (o ossidazione del cicloesanone);
2. modifica il potenziale redox del Keggin in modo da permettere lo scambio di elettroni tra il poliossometallato ridotto e l'ossigeno molecolare, aumentando cioè la velocità del processo di riossidazione da parte dell'ossigeno, rendendo possibile dal punto di vista termodinamico la riossidabilità dell'ossigeno.

A tal proposito, la maggior parte dei tests catalitici sono stati effettuati con l'eteropoliacido  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ . Questa scelta è stata supportata anche dalla scarsa reattività mostrata dagli eteropolicomposti costituiti da cationi di diversa natura rispetto ai protoni dell'eteropoliacido.

Gli andamenti di reattività, ottenuti con il catalizzatore  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , hanno dimostrato che la reazione di ossidazione del cicloesanone ad acido adipico, è fortemente influenzata dalla natura del solvente. Infatti, le prove realizzate utilizzando come solvente di reazione una miscela di acido acetico e acqua, in rapporti volumetrici variabili, hanno rivelato che l'aggiunta di acido acetico all'acqua, favorisce la cinetica della reazione. Questo fenomeno è dovuto sia all'ossidazione dell'acido acetico ad acido peracetico da parte di  $\text{O}_2$  (catalizzata dal metallo), sia al fatto che l'acido peracetico agisce da ossidante nei confronti del substrato organico. La conseguente riduzione del peracetico ad acido acetico, e di nuovo l'ossidazione di questo da parte di  $\text{O}_2$ , permette la rigenerazione dell'ossidante.

Un'ulteriore indicazione che se ne trae, è che la generazione dell'acido peracetico, durante la reazione di ossidazione, diventa lo stadio limitante del processo, in quanto il valore massimo di conversione del cicloesanone è stato raggiunto in corrispondenza del rapporto unitario acido acetico/acqua, oltre il quale la conversione non cambia.

Le prove effettuate in funzione del tempo inoltre, hanno dimostrato che l'acido peracetico, ottenuto per reazione dell'acido acetico con  $\text{O}_2$ ,

è un ossidante più efficace dell'ossigeno molecolare e quindi, il processo con acido acetico risulta più selettivo. Infatti, la selettività in acido adipico, calcolata a conversione nulla, aumenta del 30% quando si aggiunge acido acetico all'acqua.

Gli andamenti di reattività misurati in funzione del tempo, hanno fornito ulteriori indicazioni importanti:

- aumento lineare della conversione all'aumentare del tempo di reazione; in effetti poiché l'ossigeno viene alimentato in modo continuo esso non costituisce il reagente limitante per la reazione, per cui è possibile il raggiungimento totale della conversione del cicloesanone;
- assenza di fenomeni di disattivazione del catalizzatore, poiché se presenti non avrebbero portato ad una proporzionalità diretta tra tempo e conversione;
- esistenza di un limite intrinseco della reazione, a causa della presenza di trasformazioni consecutive sull'acido adipico (per tempi di reazioni estremamente lunghi) a favore della formazione di  $\text{CO}_x$ .

Le prove effettuate in funzione della pressione, sembrano indicare che il suo effetto non sia particolarmente rilevante; in quanto si ha un modesto incremento della conversione all'aumentare della pressione, e una leggera diminuzione della selettività ad acido adipico, dovuta soprattutto ad un incremento della selettività ad acido glutarico e succinico.

In conclusione, allo stato attuale degli studi, le prove di reattività condotte con gli eteropoliacidi a struttura Keggin, utilizzati come catalizzatori in fase liquida per l'ossidazione del cicloesanone ad acido adipico con ossigeno, non hanno mostrato valori di rese e selettività in acido adipico tali da poter pensare ad un probabile processo industrialmente conveniente.

E' comunque evidente come questo lavoro abbia permesso la comprensione di diverse problematiche, legate in particolar modo alla



sintesi dei catalizzatori e ad una catalisi di tipo omogeneo, aprendo così, un ampio spettro di possibili strade da percorrere e rinnovando la sfida per nuovi ed interessanti sviluppi futuri.





**- II PARTE -**

**Studio di un nuovo processo integrato per la  
sintesi di 2-metil-1,4-naftochinone da 1-naftolo**



# 1

## INTRODUZIONE

Obiettivo di questo lavoro di tesi, è stato lo sviluppo di un processo integrato per la sintesi del 2-metil-1,4-naftochinone (menadione, vitamina K3) da 1-naftolo in due stadi, utilizzando materie prime intrinsecamente più sicure e meno tossiche per l'ambiente, al fine di migliorare sia le prestazioni ambientali sia l'attività, in termini di conversione e resa, del processo attualmente in uso.

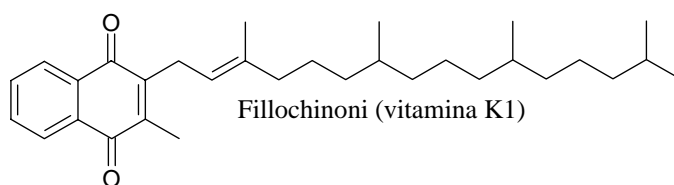
## IL MENADIONE

### **1.1 2-metil-1,4-Naftachinone (Menadione o vitamina K3)**

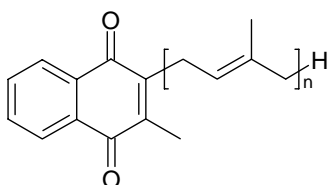
Le vitamine sono composti chimici classificati come fine chemicals, prodotti in quantità comprese tra 1000 e 10000 tonnellate all'anno. Tra queste, il menadione (2-metil-1,4-naftochinone) è il primo e più importante analogo sintetico della vitamina K naturale. La gran parte della vitamina K è utilizzata nella produzione di ricostituenti e integratori della dieta.

Le vitamine K fanno parte della famiglia delle vitamine liposolubili, così chiamate, perché possono sciogliersi nei grassi (o lipidi) e la loro assunzione è vincolata dalla presenza dei lipidi nella nostra alimentazione, infatti, è grazie a loro che vengono introdotte nel nostro corpo e assorbite a livello dell'intestino [1].

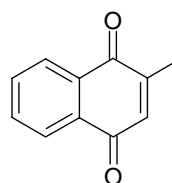
Vitamina K è il termine generale utilizzato per una serie di composti derivati dal 2-metil-1,4-naftochinone anche detta vitamina K3 (sintetica), tra cui i fillochinoni o vitamina K1 (che sono la forma prevalente nella dieta), i menachinoni o vitamina K2.



Fillochinoni (vitamina K1)



Menachinoni (vitamina K2)



Menadione (vitamina K3)

I fillochinoni sono sintetizzati dalle piante a foglia verde, mentre i menachinoni sono sintetizzati dai batteri.

Le varie forme di vitamina K possono accumularsi nel fegato e nei lipidi di deposito (cioè nello strato adiposo) per poter essere utilizzate nel momento del bisogno. Le vitamine K sono immagazzinate solo in piccole quantità nell'organismo, poichè hanno un turnover elevato.

Il fillochinone è la forma più presente nella dieta, ma buona parte del fabbisogno è sopperito dal menachinone sintetizzato autonomamente dalla flora batterica intestinale a livello del colon.

## **Bibliografia**

- [1] Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons, (2007)



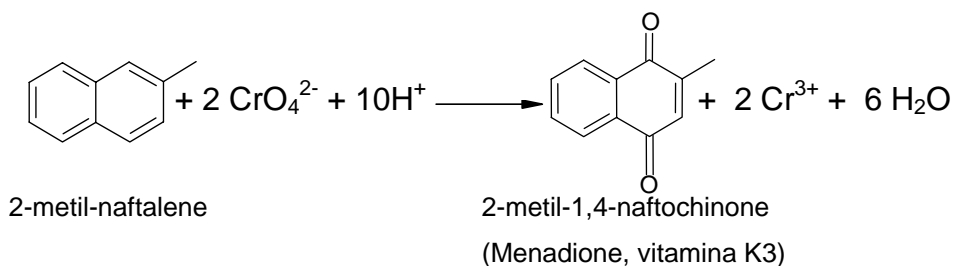


## 2

# PROCESSI PER LA PRODUZIONE DI MENADIONE

## 2.1 PROCESSI INDUSTRIALI

La preparazione industriale del menadione (2-metil-1,4-naftochinone, vitamina K3) viene attualmente realizzata mediante ossidazione stechiometrica di 2-metilnaftalene utilizzando come ossidante Sali di  $\text{Cr}^{6+}$ .



I reflui di reazione contengono alte concentrazioni di  $\text{Cr}^{3+}$  che vengono generalmente rilavorate per la preparazione di sali adatti alla concia delle pelli, oppure trattati per uno idoneo smaltimento [1].

La resa e la selettività a menadione sono piuttosto basse, tipicamente attorno al 50%, il restante va in parte all'isomero 6-metil-1,4-naftochinone e in parte, causa attacco distruttivo sull'anello aromatico, ad acido ftalico, acido acetico e  $\text{CO}_2$ .

In ogni caso i problemi di tipo ambientale e di sicurezza, legati allo smaltimento dei reflui contenenti lo ione del metallo pesante, che è noto essere un composto avente spiccate caratteristiche di tossicità, e le

normative vigenti, sempre più restrittive, sulle emissioni, hanno stimolato la ricerca di vie sintetiche alternative, che non utilizzassero cromo come ossidante stechiometrico.

## **2.2 PROCESSI DESCRITTI IN LETTERATURA**

In letteratura è possibile trovare molti articoli, anche recenti sull'argomento; la sintesi del menadione è stata studiata a partire da due substrati il 2-metilnaftalene e il 2-metil-1-naftolo con diverse tipologie di catalizzatori e vari reattivi ossidati, anche se il più utilizzato rimane  $\text{H}_2\text{O}_2$  per il suo grande potere ossidante in fase liquida e il basso impatto ambientale e tossicità dei reflui di reazione.

Un esempio di sintesi alternativa a quella con il  $\text{Cr}^{6+}$  è costituito dall'ossidazione di 2-metilnaftalene con cerio metansulfonato e successiva riossidazione elettrolitica del cerio ridotto [2], ma anche in questo caso la tossicità del reattivo ossidante è alta e per questo motivo non stato sviluppato questo progetto. Un altro esempio è l'ossidazione con  $\text{H}_2\text{O}_2$  e acido acetico in presenza di catalizzatore a base di Pd [3], nelle medesime condizioni reattive è stato provato un catalizzatore a base di metiltriossorenio (VII) [4] di formula  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ ; resa e selettività a menadione però non sono elevate, per questo motivo i tre processi non sono competitivi dal punto di vista industriale ed economico con il processo a base di Cromo.

Sono descritti anche altri processi in catalisi eterogenea che utilizzano  $\text{H}_2\text{O}_2$  come ossidante, ma con catalizzatori a base di Ti supportato su  $\text{SiO}_2$  (Ti-MCM-41, Ti-MCM-48) [5] [6] [7]; anche in questo caso resa e selettività in menadione non sono particolarmente elevate.

La bassa selettività delle reazioni descritte prima può essere spiegata dai diversi percorsi ossidativi del 2-metilnaftalene, che può dare origine a diversi prodotti di ossidazione, come mostra la Figura 2.1.

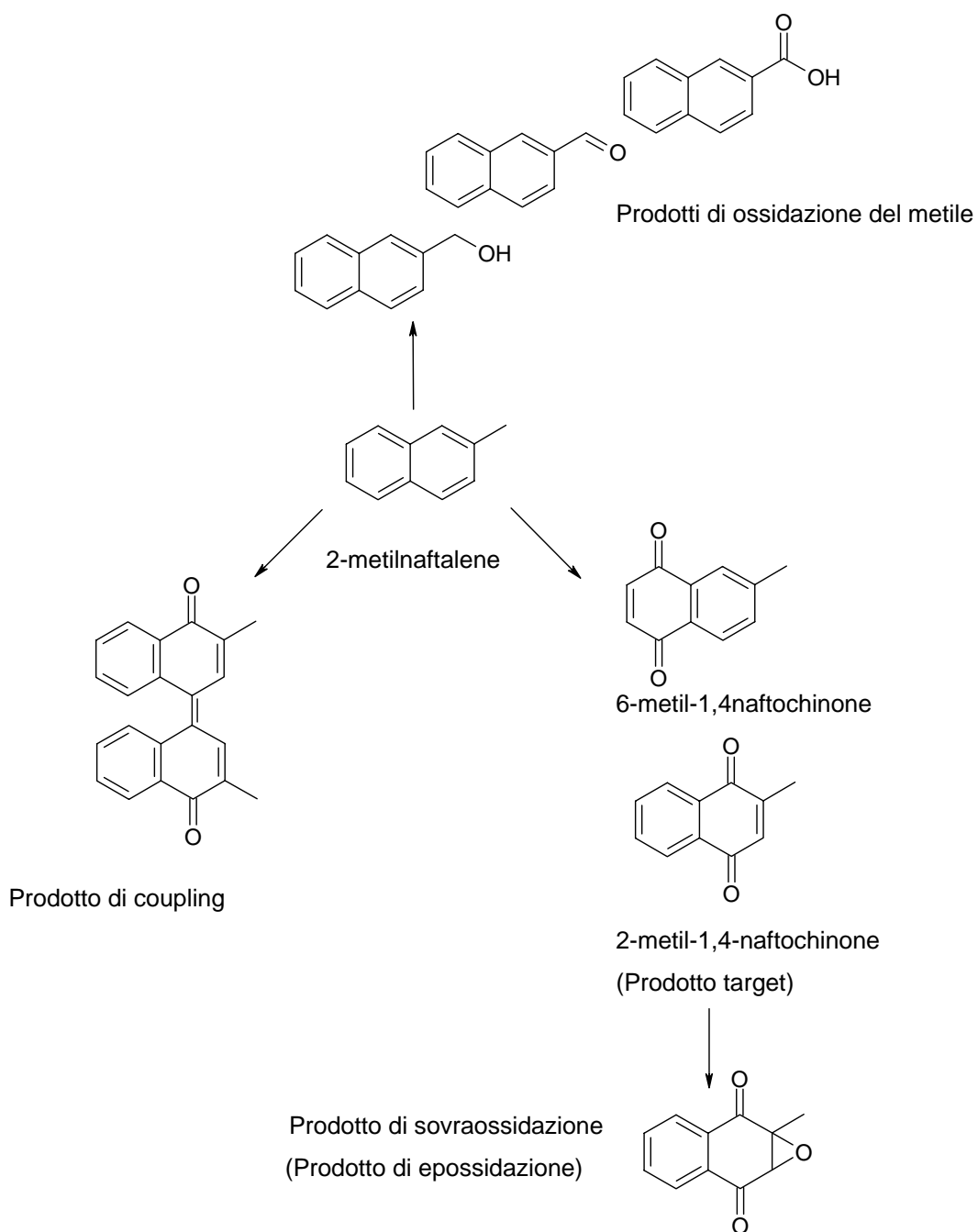


Figura 2.1: Schema delle reazioni parallele e consecutive coinvolte nella sintesi del menadione.

Di particolare interesse è il processo descritto da O. A. Kholdeeva et al [8], l' $\text{H}_2\text{O}_2$  viene utilizzata come ossidante e come catalizzatori Titanio silicaliti di tipo Ti-MMM-2 (Ti assorbito su  $\text{SiO}_2$  mesoporosa); si ottengono rese a menadione del 75% e conversioni di 2-metil naftalene totale. Il processo non ha ancora raggiunto lo sviluppo industriale per motivi economici, infatti per ottenere le rese rivendicate si deve lavorare a basse concentrazioni di 2-metilnaftalene (condizioni che permettono di limitare le reazioni parassite favorite ad alte concentrazioni di substrato), questo significa che per avere una produttività accettabile è necessario lavorare con reattori con grandissimi volumi, traducibili in investimenti di capitale iniziali cospicui.

Una tecnica innovativa è stata introdotta da Matveev et al. [9], e si basa sulla ossidazione di un substrato maggiormente reattivo, e quindi più facilmente ossidabile del 2-metilnaftalene, cioè il 2-metil-1-naftolo. Come ossidanti stechiometrici sono stati usati gli eteropolicomposti (poliossometallati, POM) di Keggin, aventi composizione  $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ . La procedura consiste quindi nell'utilizzo di POM in grado di dare estrazione di un idrogeno ed inserimento di uno ione  $\text{O}^{2-}$  sul substrato, con contemporaneo flusso di elettroni (4 per ogni molecola di menadione sintetizzata) dal reagente stesso al composto inorganico; il substrato organico quindi costituisce un riducente stechiometrico nei confronti del composto inorganico [10]. Resa e selettività sono molto elevate, e l'eteropoliacido ridotto è rigenerabile (riossidabile) con  $\text{O}_2$  o aria al fine di ripristinare lo stato di valenza originario. Dopo questo trattamento, il POM è rigenerato e quindi riutilizzabile, peculiarità molto importante nell'economia di un processo industriale.

La medesima reazione, se condotta a partire da 2-metilnaftalene, porta ad una conversione modesta, probabilmente dovuta al basso stato di ossidazione del substrato rispetto al 2-metil-1-naftolo.

Il processo rivendicato da Matveev risulta sicuramente il più conveniente, tra le diverse alternative proposte in letteratura scientifica, ma presenta alcuni problemi che ne hanno fino ad ora limitato lo sviluppo industriale.

In particolare:

1. La materia prima utilizzata, il 2-metil-1-naftolo, ha un costo nettamente superiore al 2-metilnaftalene; il rapporto di costo tra i due reagenti è pari a circa 1500. Inoltre, la sua disponibilità sul mercato è sorprendentemente

assai limitata; nel momento in cui abbiamo cercato di acquistare il prodotto per usarlo come reagente nelle nostre prove catalitiche, abbiamo dovuto constatare l'impossibilità da parte di Sigma-Aldrich di fornire il prodotto desiderato in tempi ragionevoli. Attualmente il 2-metil-1-naftolo viene prodotto mediante reazione tra 1-naftolo e cloruro di metile, con catalisi di tipo Friedel-Crafts su acido di Lewis, con un processo che però è poco selettivo e con tutti i problemi derivanti dall'utilizzo di catalisi omogenea. E' importante notare che il costo del 1-naftolo è solo 10 volte superiore a quello del 2-metilnaftalene, e quindi nettamente inferiore a quello del 2-metil-1-naftolo.

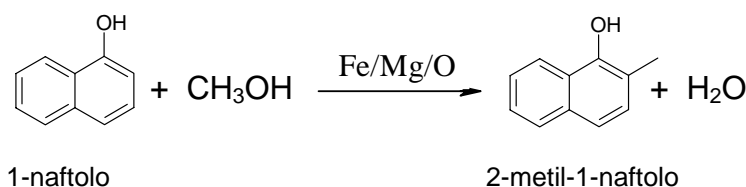
2. Il costo di catalisi è molto elevato, sia perché gli eteropolicomposti di Keggin hanno costo elevato, sia perché la quantità di ione  $O^{2-}$  cedibile (e quindi il numero di elettroni ricevibili dal composto durante il processo redox) per unità di peso e per unità di tempo è estremamente bassa. In altre parole, è necessaria una elevata quantità di catalizzatore in presenza di  $O_2$ , o comunque di composto quando lo si usa come ossidante stechiometrico, per ottenere produttività significative. Inoltre il recupero del composto di Keggin dall'ambiente di reazione risulta particolarmente difficile.

## **2.3 PROCESSO STUDIATO**

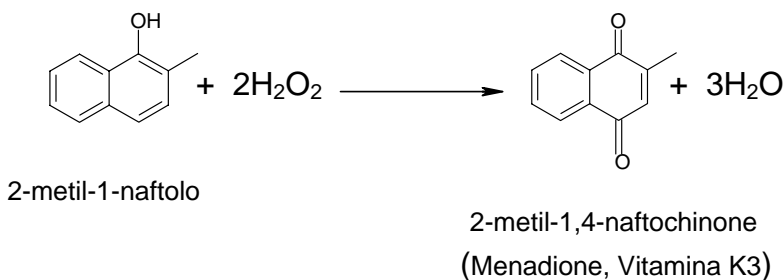
Considerando gli aspetti prima citati, si è deciso di cercare di mettere a punto un nuovo processo integrato di sintesi del menadione, che utilizzasse come reagente di partenza l'1-naftolo, ma che rispetto ai processi descritti in letteratura fosse caratterizzato da alcune differenze:

1. Un primo stadio di sintesi del 2-metil-1-naftolo mediante un processo selettivo di metilazione di 1-naftolo con metanolo, cioè con un co-reagente di basso costo. Partendo dall'esperienza acquisita in passato presso il Dipartimento di Catalisi sulle reazioni di metilazione in fase gas di fenolo con catalizzatori di tipo basico [11] sistemi in grado di dare elevatissima regio-selettività con introduzione del metile quasi esclusivamente in posizione orto

rispetto al gruppo idrossi - si sono utilizzati i medesimi sistemi, a base di ossidi misti di Mg e Fe, per la metilazione del naftolo con metanolo. Questo ha permesso non solo di verificare la possibilità di sintetizzare 2-metil-1-naftolo con elevata resa e selettività, ma anche di ottenere il reagente necessario per il secondo stadio della reazione.



2. L'utilizzo di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , invece che di  $\text{O}_2$ , per il secondo stadio di ossidazione del 2-metil-1-naftolo a menadione, con catalizzatori in grado di dare attivazione di acqua ossigenata. Nonostante il prezzo dell' $\text{H}_2\text{O}_2$  sia nettamente superiore a quello di  $\text{O}_2$ , tuttavia il costo di catalisi potrebbe risultare infine conveniente se si riuscisse a realizzare la reazione utilizzando un catalizzatore eterogeneo, quindi facilmente filtrabile e recuperabile, e riutilizzabile per diversi batch di reazione, oltre che ovviamente avente caratteristiche di elevata selettività nel prodotto desiderato. Inoltre, il costo del perossido di idrogeno può essere notevolmente abbassato qualora si utilizzino sistemi di generazione in-situ di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mediante reazione tra  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ . Esiste già una ampia letteratura al riguardo [12]; è possibile generare perossido di idrogeno in soluzioni acquose diluite utilizzando catalizzatori a base di Pd supportato.



Nel corso di questa seconda parte del lavoro di dottorato lo studio si è concentrato soprattutto nel secondo step della reazione, cioè nella ossidazione di 2-metil-1-naftolo a menadione con acqua ossigenata; è stata utilizzata la reazione di metilazione del naftolo, in catalisi di tipo basica, per produrre quantità di 2-metil-1-naftolo sufficienti a condurre la reazione di ossidazione.

Utilizzando materie prime con un impatto ambientale minore si ha come risultato che l'impatto dell'intero processo risulti indubbiamente più basso rispetto a quello attuale, inoltre permette un minore investimento per quanto riguarda lo smaltimento dei reflui di reazione che hanno un grosso peso nel bilancio economico di un'industria chimica moderna.



## **Bibliografia**

- [1] Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons, (2007).
- [2] Kreh et al., J. Appl. Electrochem., 20 (1990) 201.
- [3] Yamaguchi et al., Bull. Soc. Chim. Jap., 59 (1986) 2881.
- [4] L. Gilbert, C. Mercier, Stud. Surf. Sci. Catal., 78 (1993) 51.
- [5] O. A. Anunziata, A.R. Beltramone, J. Cussa, Appl. Catal. A, 270 (2004) 77.
- [6] S. Narayanan, K. Murthy, K.M. Reddy, N. Premchonder, Appl. Catal., A, 228 (2002) 161.
- [7] W.A.Herrmann, J. J. Haider, R. W. Fischer, J. Molec. Catal., A. Chem., 138 (1999) 115.
- [8] O. A. Kholdeeva, O. V. Zalomaeva, A. N. Shmakov, M. S. Melgunov, A. B. Sorokin, J. Catal., 236 (2005) 62.
- [9] K.I. Matveev, V.F. Odyakov, E.G. Zhizhina, J. Molec. Catal., A. Chem., 114 (1996) 151.
- [10] I. Kozhevnikov, Catalysis by Polyoxometallates, John Wiley & Sons LTD, Volume 2, (2002).
- [11] M. Ardizzi, N. Ballarini, F. Cavani, E. Chiappini, L. Dal Pozzo, L. Maselli, T. Monti, Appl. Catal., B. 70 (2007) 597.

- [12] V. R. Choudhary, C. Samanta, T. V. Choudhary Appl. Catal. A., 308 (2006) 128.



### 3

## **MECCANISMI DI OSSIDAZIONE IN FASE LIQUIDA CON PEROSSIDO DI IDROGENO**

Uno dei reattivi più utilizzati nell'ambito della green chemistry, per ossidazione in fase liquida, è il perossido di idrogeno. Il suo utilizzo concilia potere ossidante e tossicità dei reflui di reazione.

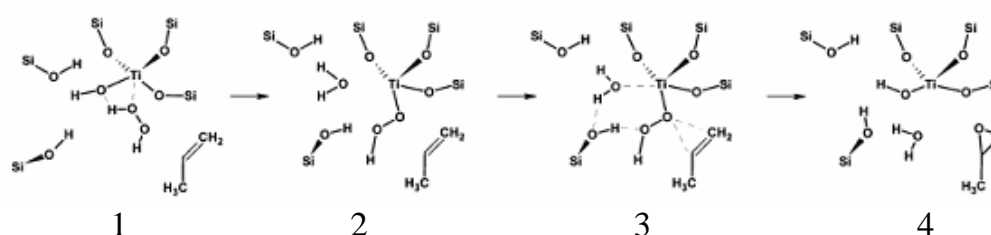
Il perossido di idrogeno [1], catalizzato da metalli con più di uno stato di ossidazione, è in grado di dare due meccanismi di ossidazione:

1. Omolitico ovvero con meccanismo radicalico
2. Eterolitico di tipo non radicalico

Esistono diversi sistemi in grado di dare attivazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  o alchilidroperossidi e di catalizzare l'inserimento di ione  $\text{O}^{2-}$  su substrati elettron-ricchi. Tra i sistemi catalitici eterogenei descritti in letteratura particolarmente interessanti sono quelli che contengono ioni  $\text{Ti}^{4+}$ , oppure  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ , incorporati all'interno di matrici inerti quali silicati o alluminosilicati, o comunque “ancorati” su di essi (cioè chimicamente legati ad essi tramite ponti oxo). Tutti questi ioni sono in grado di dare luogo alla formazione di specie peroxo e idroperoxo,  $\text{Me-O-O-H}$ , mediante contatto con  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; questa specie è poi quella che dà luogo alla reazione di ossidazione del substrato. Si tratta infatti di specie elettrofile, per cui la reazione avviene con riduzione dei due ioni  $\text{O}^-$  a ione  $\text{O}^{2-}$ , con incorporazione di uno di questi nel reagente, e ossidazione del reagente stesso. La specie residua sullo ione metallico è un gruppo  $\text{Me-OH}$ , che successivamente darà nuovamente luogo alla specie attiva completando il ciclo catalitico.

Reazioni catalizzate da queste specie sono l'idrossilazione diretta di benzene a fenolo e di fenolo a difenoli, l'epossidazione di olefine,

l'ossidazione di ammoniaca a idrossilammina (quest'ultima reagente per dare la formazione di cicloesanossima da cicloesano). Un esempio di schema di reazione è illustrato nella Figura 3.1, per la sintesi di ossido di propilene catalizzata da Ti-silicalite, un sistema costituito da una matrice cristallina di tipo silicico nella quale viene incorporato lo ione  $Ti^{4+}$ .



**Figura 3.1.** Schema di reazione per la sintesi di ossido di propilene utilizzando perossido di idrogeno su Ti-silicalite; 1) Assorbimento  $H_2O_2$ , 2) Idroperossido intermedio; 3) Stato di transizione proposto; 4) Ossido di propilene.

Una caratteristica importante che questi ioni metallici devono possedere è una sfera di coordinazione inferiore a quella massima adottabile, per potere coordinare l'ossidante (e dare quindi luogo alla formazione della specie attiva) e il substrato da ossidare. Come evidente dallo schema sopra riportato, nel caso dello ione  $Ti^{4+}$  si ha una coordinazione tetraedrica (3 legami  $Ti-O-Si(O)_3$  e un legame  $Ti-OH$ ); tale coordinazione viene quindi resa stabile dall'incorporazione dello ione nella matrice silicalitica. Successivamente si ha (1) l'inserimento di  $H_2O_2$  nell'atomo centrale di Ti accompagnata dall'idrolisi del gruppo -OH terminale legato al Ti per formare un intermedio idroperossido attivo; (2) l'adsorbimento del propilene nelle vicinanze dell'intermedio Ti/idroperossido; (3) l'estrazione dell'ossigeno più vicino per formare l'ossido di propilene, e (4) il rilascio di una molecola di  $H_2O$  e di ossido di propilene [2].

## **Bibliografia**

- [1] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds, Academic Press, (1981).
- [2] D. H. Welles, Jr., W. N. Delgass, K. T. Thomson, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 2962.



## **4**

### **PARTE SPERIMENTALE**

#### **4.1 – METILAZIONE**

##### **4.1.1 – Descrizione dell'impianto**

La reazione per la metilazione del 1-naftolo a 2-metil-1-naftolo è stata condotta in fase gas, con un impianto da laboratorio (figura 4.1) che nel suo complesso, può essere suddiviso in tre zone:

1. zona di alimentazione: in questa zona sono presenti dispositivi in grado di impostare le condizioni di alimentazione dei reagenti come la portata di ingresso dei reagenti e la portata in ingresso dell'inerte. I sistemi costituenti questa zona sono:
  - Mass-flow meter.
  - Flussimetro a bolle posto a valle del mass-flow meter.
  - Siringa su pompa a infusione ad alta precisione del tipo "Precidor Type 5003 (INFORS HT®)", per regolare la portata in ingresso della miscela reagente.
  - Manometro, serve a rilevare eventuali aumenti di pressione all'interno dell'impianto dovuti ad esempio a ostruzioni delle linee.
  - Linea termostata, costituita da un tubo in acciaio AISI 316L che collega il punto di miscelazione dei reagenti con il gas inerte con l'ingresso del reattore, mantenuta a alta temperatura attraverso delle fasce riscaldanti.
2. zona di reazione: è la zona in cui è presente il catalizzatore in forma di pellets e in cui avviene la reazione, questa zona è costituita



essenzialmente da un reattore con fluidodinamica assimilabile a un PFR (Plug Flow Reactor) di tipo tubolare a letto fisso costruito in acciaio AISI 316L del diametro di  $\frac{3}{4}$ " e lungo 30 cm. In testa al reattore troviamo un elemento a 3 vie che permette l'ingresso della miscela reagente e l'alloggio della termocoppia. All'interno del reattore è presente un tubo distanziatore, anch'esso in acciaio inossidabile, che serve a mantenere il catalizzatore in una zona tale che l'intera massa catalitica sia a temperatura costante, circa 12 cm dal fondo del reattore. All'interno del reattore è presente anche un porta termocoppia nel quale alloggia la termocoppia che rivela la temperatura del letto catalitico.

Il reattore a sua volta è inserito in una camicia termostata (forno).

L'uscita del reattore viene mantenuta ad alta temperatura da una fascia riscaldante, allo scopo di evitare la condensazione o la solidificazione di prodotti altobollenti in zone indesiderate.

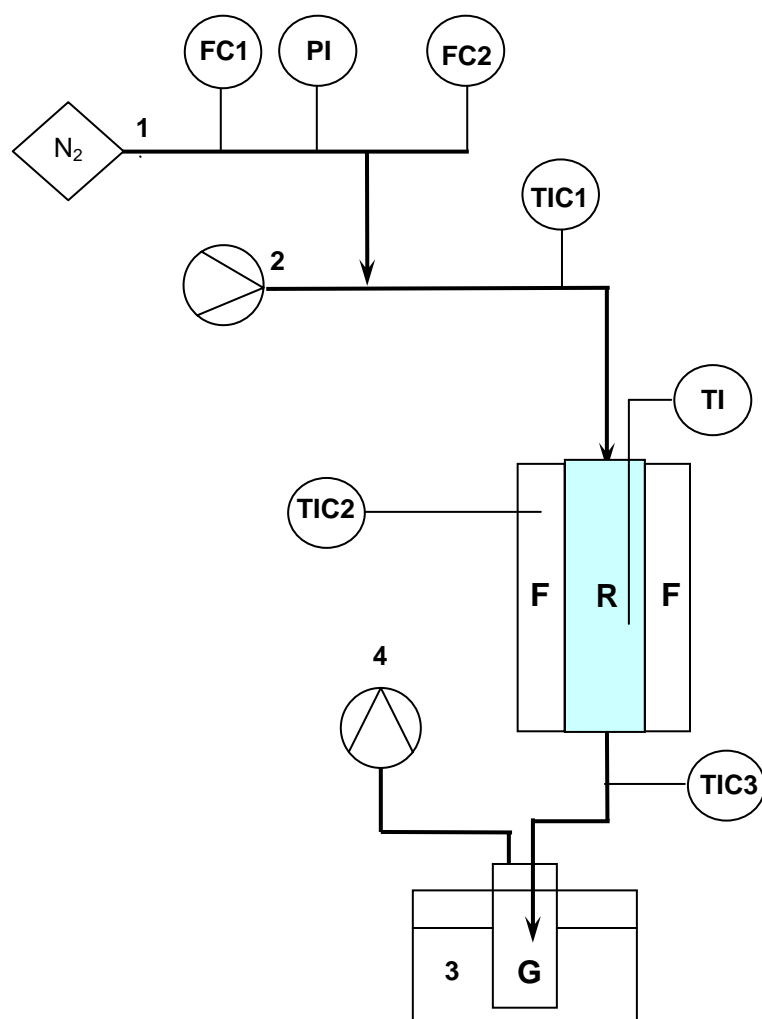
3. zona di accumulo: in questa zona viene accumulato la miscela gassosa, contenente i prodotti, in uscita dal reattore. La zona è costituita da un gorgogliatore in vetro, contenente acetone per HPLC, immerso in un bagno di glicole etilenico a bassa temperatura, in cui sono solubilizzati tutti i prodotti. Per un eventuale campionamento dei gas incondensabili è invece presente un setto di gomma a valle del gorgogliatore attraverso il quale è possibile effettuare prelievi con siringhe per gas.

Il controllo della temperatura delle fasce poste nelle diverse zone dell'impianto e nel forno viene fatto attraverso una centralina, che collegata alle termocoppie inserite tra le fasce e nel forno, regola e mantiene costante la temperatura di set point.

Le linee dell'impianto, del reattore e gli elementi di giunzione sono tutti in acciaio inossidabile AISI 316L fornite da Swagelok.

L'acciaio AISI 316 fa parte degli acciai austenitici al cromo-nichel; tale tipo di acciaio si distingue dagli altri per la presenza di molibdeno, che gli conferisce maggiore resistenza nei confronti della corrosione. L'acciaio

AISI 316L è una variante degli AISI 316, in cui il tenore di carbonio è ridotto a quantità non superiori allo 0.03% (L sta per Low carbon); in tal modo si allungano i tempi necessari per la precipitazione di carburi di cromo, così da consentire l'esecuzione di strutture saldate, anche di notevole spessore, senza che si verifichino precipitazioni di carburi nelle zone saldate.



1. Alimentazione azoto (gas carrier)
  2. Alimentazione reagenti, siringa su pompa a infusione
  3. Bagno di raffreddamento
  4. Waste
- G** = Gorgogliatore  
**F** = Forno di riscaldamento  
**R** = Reattore  
**FC1** = Controllore di flusso, mass-flow meter  
**FC2** = controllore di flusso, flussimetro a bolle  
**PI** = Indicatore di pressione impianto  
**TIC1** = Indicatore controllore di temperatura alimentazione  
**TIC2** = Indicatore controllore di temperatura reattore  
**TIC3** = Indicatore controllore di temperatura coda reattore  
**TI** = Indicatore di temperatura letto catalitico

**Figura 4.1.** Schema dell'impianto di mutilazione.

#### **4.1.2 – CONDIZIONI OPERATIVE**

La sintesi del 2-metil-1-naftolo è stata condotta in fase gas utilizzando un catalizzatore a base ossido misto di Ferro e Magnesio in un reattore tubolare a letto fisso [1].

Le condizioni utilizzate per la sintesi sono le seguenti:

Rapporto metanolo/1-naftolo è di 10/1

Portata volumetrica della miscela reagente 0,0045mL/min

Portata volumetrica d'inerte (N<sub>2</sub>) 16 mL/min

Temperatura della linea alimentazione 250°C

Temperatura letto catalitico 390°C

Temperatura uscita dal reattore 250°C

Pressione di esercizio pressione atmosferica

Dimensione dei pellets 30÷60 mesh

Volume di catalizzatore 0.8 cm<sup>3</sup>

Temperatura del gorgogliatore 6°C

#### **4.1.3 – CATALIZZATORI UTILIZZATI**

In generale, ossidi aventi caratteristiche basiche (quale MgO) catalizzano la reazione con grande regio-selettività su substrati aromatici attivati quali fenolo o naftolo, ed in particolare si ha l'introduzione selettiva del gruppo alchilico in posizione orto rispetto al gruppo idrossi. Sistemi eccessivamente basici tuttavia danno luogo ad interazione troppo forte con le molecole acide (quali il fenolo stesso), e quindi disattivano rapidamente; pertanto agli ossidi dei metalli alcalini o alcalino terrosi sono preferiti ossidi di metalli di transizione, quale Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possiede anche proprietà deidrogenanti di rilievo nei confronti del metanolo, catalizzandone la deidrogenazione a formaldeide. L'aldeide dà poi luogo alla idrossimetilazione del fenolo (o del naftolo), e l'intermedio ottenuto attraverso una serie di stadi successivi porta alla formazione del prodotto di orto metilazione con elevata selettività. Il meccanismo di reazione è stato studiato in occasione di precedenti lavori di tesi [2]. E' anche possibile

utilizzare ossidi misti di  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ; la formazione di soluzioni solide, con dissoluzione del magnesio nell'ossido di ferro, porta all'ottenimento di catalizzatori particolarmente selettivi nella alchilazione dell'1-naftolo [1].

I catalizzatori di tipo ossido misto derivano dal trattamento termico ad alta temperatura delle idrocalcite, vengono sintetizzati tramite la tecnica della coprecipitazione [3]. Una soluzione 1M dei Sali nitrati dei due cationi è aggiunta goccia a goccia ad una soluzione 1M di carbonato di sodio sotto agitazione. La soluzione degli anioni viene mantenuta a pH (circa 10) costante mediante aggiunta di NaOH 3M. La coprecipitazione viene effettuata ad una temperatura compresa tra i 50 e i 55°C.

Sono stati scelti i sali nitrati in funzione della facilità con la quale si rimuovono durante la fase di calcinazione. La funzione dello ione carbonato è quella di bilanciare l'eccesso di carica positiva presente negli strati tipo brucite; la loro quantità è stata calcolata considerando un eccesso di carica negativa pari a 5 volte quella positiva dello strato cationico. La precipitazione avviene a pH 10, questo valore è monitorato tramite un pHmetro.

Al termine dell'operazione di precipitazione mediante sgocciolamento, il precipitato è sottoposto ad un trattamento idrotermico ovvero è mantenuto a temperatura e pH costante per 40 minuti, successivamente questo è filtrato, sottovuoto e lavato con acqua a 50°C fino alla neutralità delle acque di lavaggio, l'operazione di lavaggio necessita di circa 0.35 L di acqua per grammo di precipitato.

Dopo lavaggio il precipitato viene prima essiccato per una notte ad una temperatura di 110°C e infine calcinato a 450°C per 8 ore.

#### **4.1.4 – CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI UTILIZZATI**

I catalizzatori sono stati caratterizzati per mezzo di due tecniche:

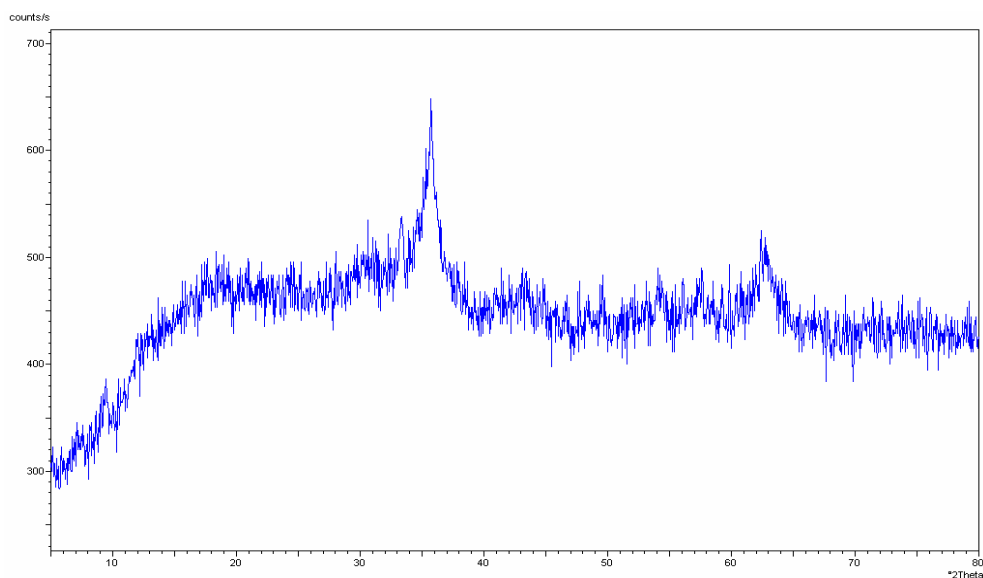
- misura dell'area superficiale attraverso la tecnica B.E.T.;

- diffrattometria a raggi X (XRD).

L'area superficiale misurata risulta essere di 110 m<sup>2</sup> per grammo di catalizzatore.

L'analisi a raggi X è stata realizzata con il metodo delle polveri utilizzando un diffrattometro Philips a goniometro verticale PW 1050/81, con catena di conteggio PW 1710. La radiazione CuK $\alpha$  è resa monocromatica dal filtro di nichel a  $\lambda = 0.15406$  nm (40kV, 25mV). La costante strumentale vale  $b = 0.15$  (°2 $\theta$ ). È stato investigato un intervallo 2 $\theta$  da 5 a 80 con una velocità di scansione di 0.05°/s.

La diffrattometria a raggi X, sul catalizzatore calcinato, evidenzia principalmente due fasi, una di magnesioferrite (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 84-0307) e una di ematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 85-0987), i cui picchi sono in parte sovrapposti. I riflessi allargati suggeriscono che la struttura non è perfettamente cristallina (Figura 4.2).



**Figura 4.2.** Pattern di diffrazione del campione ossido misto Fe/Mg/O 0,25 calcinato a 450°C per 8 ore.

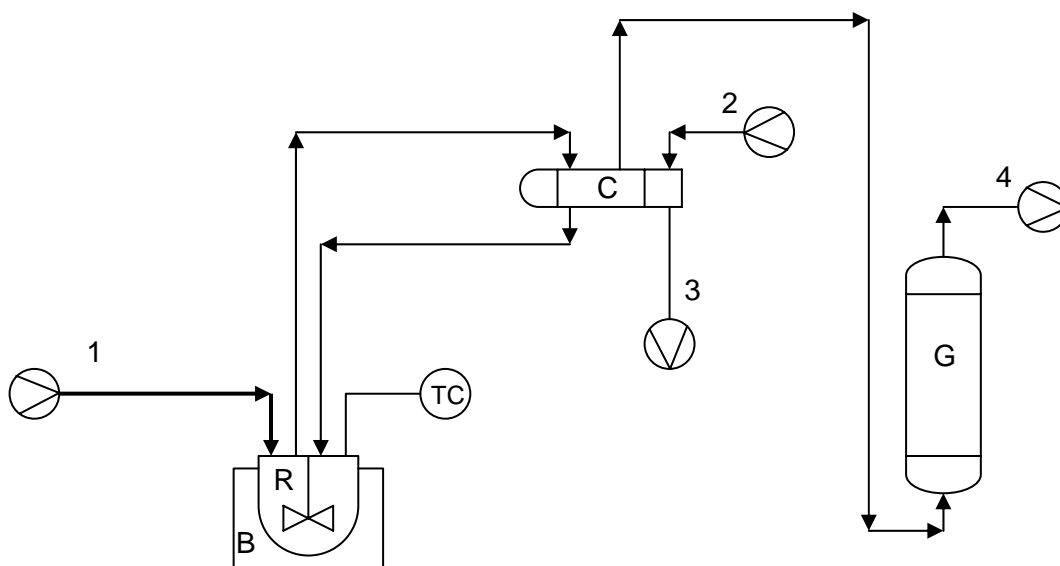
## **4.2 – OSSIDAZIONE**

### **4.2.1 – Descrizione dell'impianto**

L'impianto da laboratorio utilizzato per l'ossidazione in fase liquida del 2-metil-1-naftolo a menadione (Figura 4.3), può essere, suddiviso in due parti:

1. zona di alimentazione: è costituita da una pompa a infusione ad alta precisione con la quale si alimentano il perossido di idrogeno o una soluzione di 2-metil-1-naftolo e acetone in relazione alla modalità operativa scelta.
2. zona di reazione: è la zona in cui è presente il catalizzatore in forma solida e in cui avviene la reazione. Questa parte di impianto è composta dal reattore, un pallone a tre colli di 50 mL di volume con fluidodinamica di tipo SEMI-BATCH (a tino agitato con miscelazione perfetta), in cui un reagente è alimentato in modo discontinuo e l'altro alimentato in modo continuo. Il reattore è scaldato in modo uniforme da un bagno d'acqua posto su una piastra riscaldante, mentre l'agitazione è assicurata da una ancoretta magnetica. Ai colli del pallone sono collegati: l'alimentazione, un termometro e un sistema refrigerante a bolle alimentato ad acqua. Alla testa del refrigerante è collegato un gorgogliatore contenente idrossido di bario; questo semplice dispositivo permette di individuare l'eventuale formazione di CO<sub>2</sub>. Infatti l'anidride carbonica sale lungo il refrigerante fino al gorgogliatore dove, reagendo con l'idrossido di bario, dà origine ad un precipitato bianco di BaCO<sub>3</sub> (sale molto insolubile con una  $K_{ps} \sim 10^{-9}$ ).

La presenza del termometro permette di controllare la temperatura di reazione e assicura che l'inizio dell'aggiunta del reagente, alimentato in modo continuo, avvenga alla giusta temperatura.



- 1** = Alimentazione continua
- 2** = Acqua di raffreddamento del refrigerante
- 3** = Acqua di scarico del refrigerante
- 4** = Gas in uscita da gorgogliatore
- B** = Bagno riscaldante
- TI** = Indicatore di temperatura
- R** = Reattore a tino agitato
- C** = Refrigerante a ricadere
- G** = Gorgogliatore con Bario idrossido

**Figura 4.3.** Schema dell'impianto di ossidazione.



#### **4.2.2– Condizioni operative**

Le prove di reattività sono state condotte, utilizzando due soluzioni, (i)  $\text{H}_2\text{O}_2$  a concentrazione variabile dal 3.5% al 35% in acqua, e (ii) 2-metil-1-naftolo grezzo preparato mediante la reazione di metilazione, in fase gas, di 1-naftolo con metanolo. La composizione del prodotto grezzo è la seguente: 2-metil-1-naftolo 85 % in peso, 2-metilnaftalene 5 % in peso, 1-naftolo 8% in peso e acetone (solvente utilizzato per abbattere la corrente gassosa in uscita dal reattore di metilazione) 2% in peso. Il prodotto grezzo è stato disciolto in acetone (0.2 g in 15 ml di acetone HPLC-grade). Le due soluzioni sono poi state fatte reagire in un reattore semi-batch, operante a pressione atmosferica.

Per l'alimentazione delle due soluzioni al reattore e quindi, per la conduzione delle prove catalitiche, sono state seguite due diverse modalità:

1. Una prima modalità (A) consiste nell'addizione continua di  $\text{H}_2\text{O}_2$  in soluzione acquosa alla soluzione di 2-metil-1-naftolo in acetone (contenente anche il catalizzatore), che è invece caricata in reattore in modo discontinuo. L'alimentazione viene completata in 2 ore; si lascia poi la miscela in reazione per altri 30 minuti. Questa metodologia ha il vantaggio di assicurare durante tutta la conduzione della prova catalitica un rapporto tra substrato e ossidante molto alto, situazione che dovrebbe favorire la formazione di prodotti di ossidazione parziale piuttosto che di prodotti di degradazione ossidativa. D'altro canto, risulta però più probabile la formazione di prodotti di condensazione o di dimerizzazione coinvolgenti intermedi della reazione e il 2-metil-1-naftolo stesso, a causa della elevata concentrazione del reagente, soprattutto nella parte iniziale della reazione.
2. La seconda modalità (B) consiste nell'alimentazione continua di 10 ml di soluzione di 2-metil-1-naftolo in acetone, ad un largo eccesso di soluzione acquosa di  $\text{H}_2\text{O}_2$  (caricata in modo discontinuo e contenente anche il catalizzatore), utilizzando gli stessi tempi usati con la modalità A. In questo modo, la presenza di un elevato rapporto locale tra ossidante e substrato rende la cinetica di reazione più veloce e

sfavorisce la formazione di prodotti pesanti, a causa della bassa concentrazione di reagente. Uno svantaggio è però costituito dalla possibile formazione di prodotti di degradazione ossidativa, oltre che da una maggiore pericolosità della reazione. Infatti, si ha un rapporto elevato tra  $\text{H}_2\text{O}_2$  e il solvente acetone, situazione potenzialmente favorevole alla formazione di acetone perossido, prodotto estremamente instabile ed esplosivo. Si tratta di un composto volatile, che alle condizioni di reazione evapora per poi condensare sotto forma di cristalli nel refrigerante a bolle. Per evitare la formazione di questo composto è solitamente sufficiente lavorare in presenza di  $\text{H}_2\text{O}$ , e con un rapporto in volume tra questa e l'acetone pari almeno ad 1, possibilmente superiore ad esso. Nel caso della modalità A, il rapporto acqua/acetone è di molto inferiore ad 1, ma la quantità di ossidante è molto piccola; man mano che si addiziona l'ossidante il rapporto aumenta. Nel caso della modalità B il rapporto acqua/acetone, dopo dieci minuti è di circa 7, e va poi abbassandosi nel corso della reazione.

La temperatura di reazione non è impostata in quanto, lavorando alla temperatura di ebollizione della miscela acqua\acetone, essa dipenderà dalla composizione della miscela stessa. Infatti, nel caso della modalità A, dove si lavora in eccesso di acetone, la temperatura passa da  $55^\circ\text{C}$  nei minuti iniziali a  $65^\circ\text{C}$  verso fine reazione, mentre nel caso della modalità B, in cui si lavora inizialmente con un eccesso di acqua, si passa da  $80^\circ\text{C}$  a  $65^\circ\text{C}$ .

#### **4.2.3 – Catalizzatori $\text{Nb}_2\text{O}_5$ aerogel**

Come catalizzatori sono stati scelti sistemi a base di ione  $\text{Nb}^{5+}$  incorporati in matrice silicica amorfa mediante tecnica sol-gel. I campioni sono stati preparati dal gruppo del Prof. Strukul, dell'Università Ca' Foscari di Venezia, ed utilizzati da loro per reazioni di epossidazione [4] [5]. Le principali caratteristiche di questi sistemi sono le seguenti:

1. La tecnica sol-gel permette di ottenere campioni caratterizzati da elevata area superficiale, in cui il componente attivo è ben disperso all'interno della matrice. E' cioè possibile ottenere catalizzatori in cui il grado di aggregazione dello ione  $\text{Nb}^{5+}$  è basso, ed esso è presente prevalentemente niobio in forma isolata, o sotto forma di nano-aggregati, invece che come ossido cristallino. L'elevata dispersione è condizione fondamentale per ottenere sistemi in grado di dare ossidazione elettrofila selettiva; infatti, mentre  $\text{TiO}_2$  o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  o  $\text{WO}_3$  non catalizzano le reazioni suddette, gli stessi ioni in forma isolata o dispersa, e con basso grado di coordinazione, sono attivi e selettivi in questa reazione. La tecnica sol-gel parte dal sol, in cui il niobio è presente in forma monomerica o oligomerica (in funzione del pH e della concentrazione) come specie alcossido  $\text{Nb}(\text{OPr})_5$ , e che contiene anche  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ; il solvente è isopropanolo, e il rapporto  $\text{Si/Nb}$  è molto grande. Il processo di gelificazione porta alla formazione del co-gel di silice-niobia, con incorporazione dello ione  $\text{Nb}^{5+}$  nella silice stessa.
2. Ci sono stati forniti due campioni diversi, contenenti entrambi lo 0.5% in peso di Nb, ma preparati a partire da sol in condizioni di pH diversi. L'idrolisi/gelificazione condotta in condizioni basiche è solitamente rapidissima, e in pochi minuti porta alla formazione di un gel amorfo (**campione b**), mentre gli stessi eventi sono molto più lenti se condotti a pH acido (**campione a**). In quest'ultimo caso la formazione del gel è stata ottenuta durante l'evaporazione del solvente stesso. Per entrambi i campioni, l'evaporazione del solvente è stata condotta in condizioni supercritiche, in autoclave ad alta temperatura (240°C) e pressione (80 bar); questo permette l'ottenimento di un aerogel, che rispetto agli xerogel (per i quali l'evaporazione del solvente viene realizzata con metodi tradizionali di trattamento termico) sono caratterizzati da area superficiale elevatissima e grande porosità. Questo metodo permette quindi di ottenere sistemi aventi la maggior quantità relativa di specie attiva  $\text{Nb}^{5+}$  presente alla superficie del solido (ma comunque legata alla

silice), e il maggior grado di dispersione del componente attivo. La tecnica di evaporazione del solvente in condizioni supercritiche permette di evitare i fenomeni di collasso della struttura porosa, dovuti ai fenomeni di tensione superficiale che si sviluppano durante l'evaporazione mediante trattamento termico del solvente liquido presente nei pori del gel. Entrambi i gel hanno poi subito un "invecchiamento" di 20 ore a temperatura ambiente, un essiccamento a 120°C e un trattamento termico finale alla temperatura di 500°C, per 3 ore, in corrente di aria, al fine di rimuovere completamente i composti organici residui.

3. La caratterizzazione del campione **a** ha evidenziato le seguenti caratteristiche: (a) area superficiale pari a 940 m<sup>2</sup>/g (come si vede in figura N), diametro medio dei pori 35 nm, volume dei pori 5.0 cm<sup>3</sup>/g, densità apparente pari a 0.07 g/cm<sup>3</sup>. (b) assenza di Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (c) presenza di centri acidi di bassa e media forza, dovuti alla presenza di gruppi Si-OH e Nb-OH superficiali. Il campione **b** ha invece le seguenti caratteristiche: (a) area superficiale pari a 916 m<sup>2</sup>/g, diametro medio dei pori 19 nm, volume dei pori 3.2 cm<sup>3</sup>/g, densità apparente pari a 0.11 g/cm<sup>3</sup>. (b) assenza di Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (c) presenza di centri acidi di bassa e media forza, in numero maggiore (circa il doppio, come evidenziato da prove di adsorbimento di piridina) rispetto al campione **a** (Figura 4.4) [4] [5].

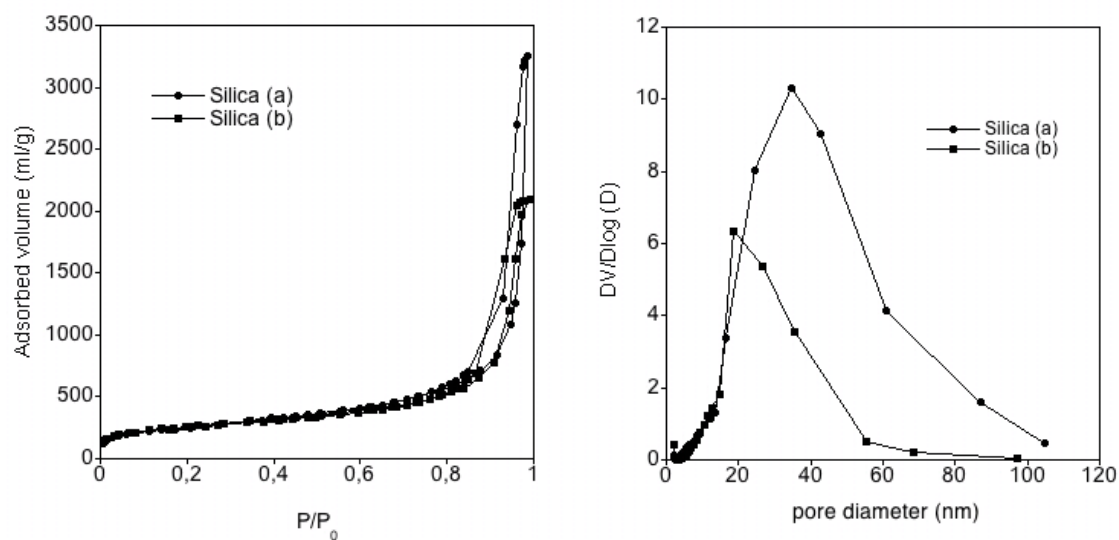
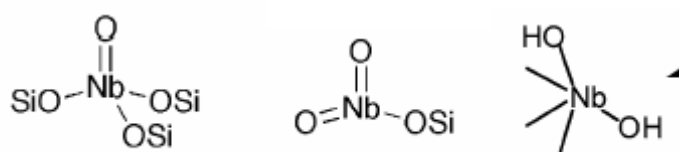


Figura 4.4. Grafici relativi al area BET e al porosimetro dei campioni a e b di areogel provenienti da Venezia.

4. Per quanto riguarda il tipo di centri attivi presenti nei co-gel di niobia-silice, sono state proposte in letteratura le seguenti specie a diversa coordinazione [4] [5]:



#### **4.2.4 – Catalizzatore a base di Niobio poliossometallato a struttura Keggin**

Oltre ai catalizzatori fornitici dall'Università di Venezia, abbiamo studiato altri sistemi, da me preparati, costituiti da eteropolicomposti di Keggin contenenti  $\text{Nb}^{5+}$  [6] [7]. In questo caso, i sistemi sono solubili nell'ambiente di reazione, per cui la catalisi è di tipo omogeneo.

La sintesi prevede due step fondamentali:

1. Si solubilizza il niobio pentacloruro (0.0045 mol) in acqua, e si basifica la soluzione ottenuta con 0,5 mL di ammonio idrossido. Si separa il precipitato bianco,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , con un'accurata filtrazione e lo si ridiscioglie in una soluzione di acido ossalico (0.011 mol in 20 mL acqua).
2. Si aggiunge la soluzione di niobio ossalato ottenuta nel primo stadio ad una soluzione di acido molibdofosforico (0.011 mol in 40 mL di acqua).

Si scalda la soluzione ottenuta sotto agitazione ad una temperatura di 80°C fino a completa evaporazione.

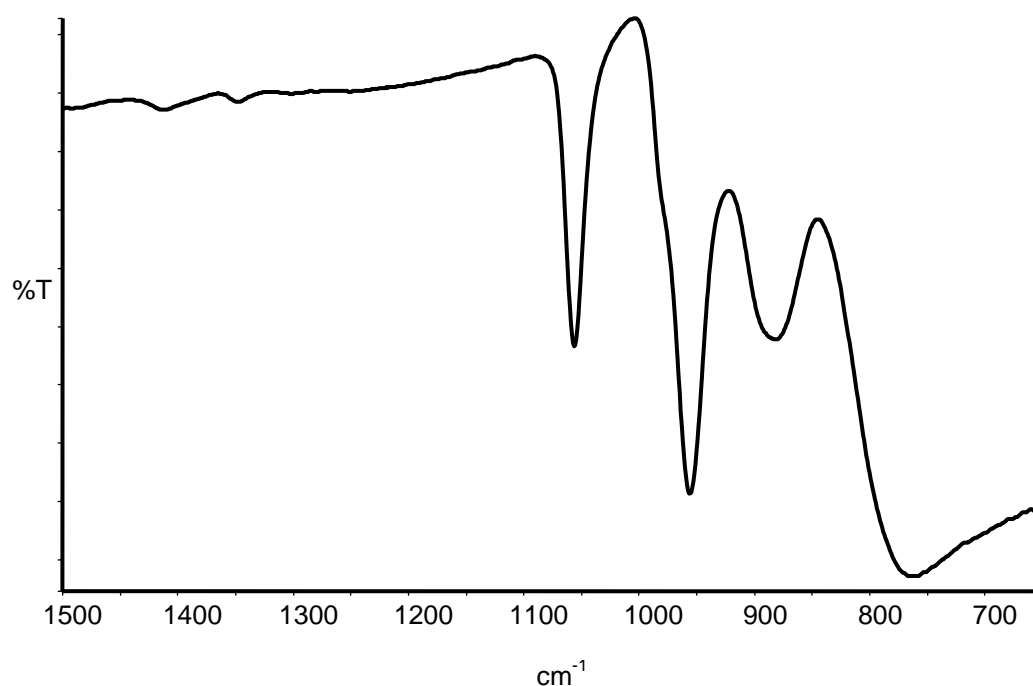
Si ottengono circa 5 g di niobio poliossometallato, inseguiti vengono essiccati per 12 ore in stufa ad una temperatura di 100°C.

#### 4.2.5 – Caratterizzazione catalizzatore

I catalizzatori sono stati caratterizzati tramite spettroscopia IR. Per la registrazione degli spettri infrarosso uno spettrofotometro FT-IR Perkin-Elmer equipaggiato con un Universal ATR Sampling, per l'esecuzione dell'analisi in riflettanza totale. Gli spettri sono registrati in 16 scansioni nel range spettrale 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ .

Lo spettro è riportato in Figura 4.5. La tecnica permette di verificare l'integrità strutturale del composto; questi infatti sono caratterizzati da bande tipiche:

- 1064  $\text{cm}^{-1}$  stretching P-O
- 962  $\text{cm}^{-1}$  stretching Mo=O
- 870  $\text{cm}^{-1}$  stretching Mo-O-Mo
- 780  $\text{cm}^{-1}$  stretching Mo-O-Mo



**Figura 4.5.** Spettro IR del catalizzatore  $\text{NbPMo}_{12}$ .

## **4.3 METODO ANALITICO**

### **4.3.1 – Metodo di analisi**

Per analizzare la miscela di reazione vengono fatti prelievi a tempi ben definiti di aliquote da 1 mL della miscela di reazione. Ogni prelievo viene poi analizzato utilizzando la seguente procedura:

1. Si eseguono 3 estrazioni con 5 mL l'una di toluene; in questo modo si estraggono il reagente e i prodotti dalla fase acquosa.
2. Le frazioni estratte vengono portate a volume con toluene in matracci tarati da 25 mL e addizionate di 10  $\mu$ L di standard interno (mesitilene); si aggiungono tracce di sale anidrificante  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  al fine di eliminare gli eventuali residui acquosi. Le soluzioni così ottenute sono analizzate utilizzando un gas cromatografo con FID come detector.

Il sistema utilizzato è un GC-FID della Thermos dotato di una colonna HP5 semicapillare (5% fenil-metil-silicone) lunga 25 m e di diametro pari a 0.25  $\mu\text{m}$ .

La programmata di temperatura del forno impostato per le analisi è il seguente:

- 1 minuti a 70°C;
- incremento di 30°C/min da 70°C fino a 150°C;
- incremento di 20°C/min da 150°C fino a 180°C;
- incremento di 16°C/min da 180°C fino a 210°C;
- incremento di 10°C/min da 210°C fino a 300°C.



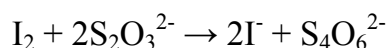
### **4.3.2 – Determinazione del perossido di idrogeno**

Per determinare la quantità di perossido di idrogeno non reagito a fine reazione, dato con il quale viene calcolata la conversione, si utilizza il metodo classico della titolazione indiretta iodometrica.

Si preleva 1 mL di soluzione di reazione, si aggiungono un eccesso di KI e 5 mL di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (conc.); il perossido di idrogeno presente ossida l'anione ioduro a iodio molecolare seguendo la reazione:



Lo iodio molecolare formato viene determinato per titolazione con una soluzione standard di Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1N in presenza di salda d'amido come indicatore, secondo la reazione:



Il punto di fine titolazione corrisponde al viraggio della soluzione da blu (colore dovuto al complesso dello ione I<sup>-</sup> con l'amido) ad incolore.

Non è stato possibile determinare la conversione del perossido di idrogeno per ogni prelievo, ma è disponibile un unico dato a reazione completata. Questo è dovuto a due fattori:

1. durante l'estrazione, parte del perossido d'idrogeno viene perso poiché reagisce con il toluene per formare il bibenzile e la benzaldeide in tracce;
2. il piccolo volume dei prelievi non permette di ottenere dati attendibili, ovvero con un errore accettabile.

## **Bibliografia**

- [1] Brevetto n. WO2004014832, 19/02/2004.
- [2] Tesi di laurea di Stefania Guidetti, A.A. 2005/06.
- [3] Tesi di laurea di Sauro Passeri, A.A. 2004/05.
- [4] F. Somma, P. Canton, G. Strukul, *J. Catal.*, 229 (2005) 490.
- [5] F. Somma, A. Puppinato, G. Strukul, *Appl. Catal.*, A. 309 (2006) 115.
- [6] J. H. Holles, C. J. Dillon, J. A. Labinger, M. E. Davis, *J. Catal.*, 218 (2003) 42.
- [7] T. M. Alam, M. Nyman, B. R. Cherry, J. M. Segall, L. E. Lybarger, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 5610.



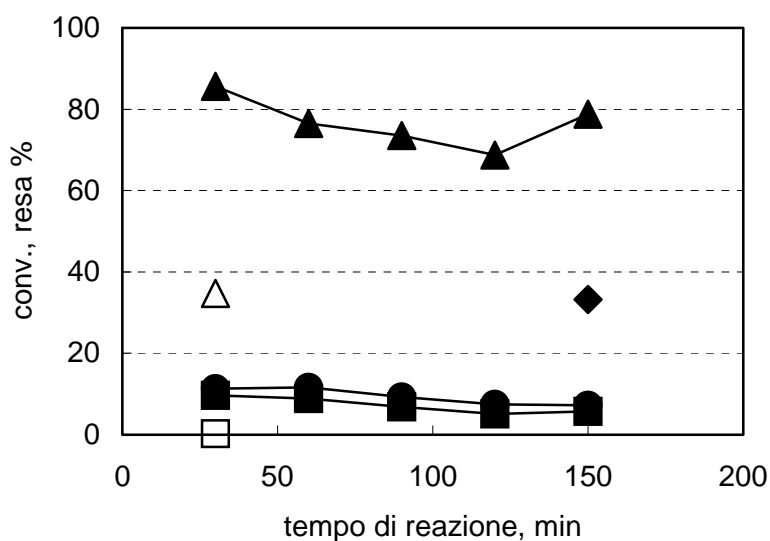
## 5

### RISULTATI E DISCUSSIONE

#### 5.1 – PROVE CON CATALIZZATORI $\text{Nb}_2\text{O}_5$ DISPERSI IN $\text{SiO}_2$ AEREOGEL

##### 5.1.1 – Prove con $\text{H}_2\text{O}_2$ al 3,5%wt

Uno degli obiettivi di questa parte di lavoro di dottorato è stato lo studio della possibilità di condurre la reazione di ossidazione di 2-metil-1-naftolo utilizzando soluzioni diluite di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , simulando cioè la generazione in-situ di  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante ossidazione catalitica di  $\text{H}_2$  con  $\text{O}_2$  [1]. I processi di generazione in-situ portano infatti alla formazione di soluzioni diluite di  $\text{H}_2\text{O}_2$  in acqua, con concentrazioni inferiori al 5%wt. Pertanto, sono state fatte prove di ossidazione studiando l'effetto della concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nella Figura 5.1 vengono riportati i valori di conversione di 2-metil-1-naftolo e di resa in menadione in funzione del tempo di reazione, ottenuti con il catalizzatore **a** e con la modalità B. In questo caso si è utilizzata una concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  pari al 3.5%wt. Nello stesso grafico sono riportati i valori di conversione e resa ottenuti in assenza di catalizzatore.



**Figura 5.1.** Prove di reattività in modalità B. Catalizzatore a, volume 1 cm<sup>3</sup> (0.065 g). Ossidante: 6 ml di soluzione H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3.5%wt. Substrato: addizionati 10 ml di soluzione contenente 0.00037 moli di 2-metil-naftolo in acetone. Simboli: conversione 2-metil-1-naftolo (▲), resa menadione (■), selettività menadione (●), conversione H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (◆). Prova in assenza di catalizzatore: conversione 2-metil-1-naftolo (△), resa menadione (□). Rapporto molare totale H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/2-metil-1-naftolo = 19. La resa e la conversione vengono calcolate rispetto alla quantità alimentata fino a quel momento, non rispetto alla quantità totale che viene alimentata durante tutta la prova.

Mentre all'inizio di reazione il 2-metil-1-naftolo addizionato al largo eccesso di ossidante viene convertito per oltre l'80%, man mano che si procede con l'addizione del substrato la conversione integrale (che tiene cioè conto dell'intera quantità di 2-metil-1-naftolo addizionata fino a quel momento) diminuisce. Questo fenomeno può essere dovuto o a una rapida disattivazione del catalizzatore, a causa probabilmente del deposito di composti pesanti sulla sua superficie, oppure ad un rallentamento della cinetica di reazione, a causa dell'abbassamento progressivo del rapporto tra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 2-metil-1-naftolo. La resa e la selettività in menadione diminuiscono progressivamente; la diminuzione di resa può essere dovuta al calo di conversione, ma la diminuzione (anche se leggera) di selettività indica chiaramente la presenza di una reazione consecutiva di degradazione del menadione, probabilmente dovuta alla elevata concentrazione di ossidante. In effetti, è stata identificata la presenza di CO<sub>2</sub> nella fase gas del reattore.

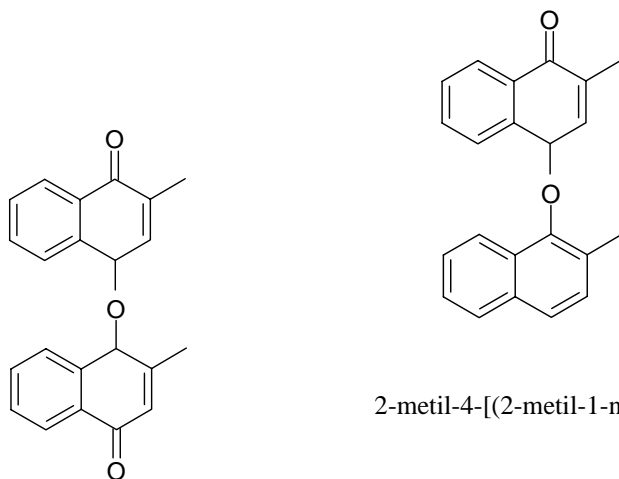
La resa in menadione è comunque bassa, pari a circa il 10-12%, quindi notevolmente inferiore alla conversione del 2-metil-1-naftolo. Si formano perciò grandi quantità di sottoprodotti, che sono stati successivamente identificati come prodotti “pesanti”. Il confronto con la prova in bianco evidenzia che il substrato converte anche in assenza di catalizzatore, ma il valore di conversione è inferiore a quello raggiunto in presenza di catalizzatore, e soprattutto non si ha la formazione di menadione. Poiché in assenza di catalizzatore e di  $\text{H}_2\text{O}_2$  non vi è conversione di 2-metil-1-naftolo, i risultati indicano quindi che un importante contributo alla conversione del 2-metil-1-naftolo viene da reazioni omogenee, che non richiedono la presenza di catalizzatore.

La conversione di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , misurata alla fine della reazione, è pari al 33%; la conversione teorica, considerando la stechiometria della reazione e la resa in menadione, dovrebbe essere pari al 11. E' quindi ovvio che parte dell'ossidante viene decomposto ad  $\text{O}_2$  ed  $\text{H}_2\text{O}$ , oppure viene consumato per la formazione dei sottoprodotti.

Per potere identificare i sottoprodotti (non eluiti in colonna gascromatografica), si è proceduto in questo modo: (a) si è filtrata la miscela di reazione per separare il catalizzatore; (b) si è evaporato il solvente, fino ad ottenere una massa semisolida, che è poi stata essiccata in stufa, (c) si è ripreso il solido con una miscela di acetonitrile e acqua in rapporto 1/1, ottenendo una soluzione con concentrazione dello 0.1% in peso. L'analisi del campione preparato è stata eseguita con un HPLC-MS equipaggiato con una colonna Chromolith RP-18e 100 x 4.6 mm. Il flusso in colonna è di 1 mL/min mentre la temperatura è termostata a 30°C.

Sono stati identificati dei sottoprodotti “pesanti”, aventi peso molecolare tale da derivare dalla dimerizzazione (mediante condensazione acido-catalizzata o mediante accoppiamento radicalico) di due molecole di reagente, e contenenti 2 o 3 atomi di ossigeno. Esempi di molecole che rispondono a questi requisiti sono riportate sotto in Figura 5.2; non si possono ovviamente escludere prodotti con legame C-C o C=C invece che ponti con atomi di O, come pure molecole dove la posizione del metile è diversa da quella indicata. In effetti, se il meccanismo di reazione prevede

la formazione iniziale della specie  $-O\cdot$  sul 2-metil-1-naftolo, si può avere un attacco elettrofilo di questo gruppo sull'anello aromatico di una seconda molecola di reagente (con formazione del legame etereo), oppure in alternativa da parte di un atomo di  $C\cdot$  su una seconda molecola, in seguito alle delocalizzazioni nell'anello del radicale secondo le note forme di risonanza. Così pure la formazione del legame etereo può invece avvenire per condensazione di tipo acido (con eliminazione di acqua), avendo il catalizzatore caratteristiche di acidità. Il dimero potrebbe poi subire ossidazione ulteriore.



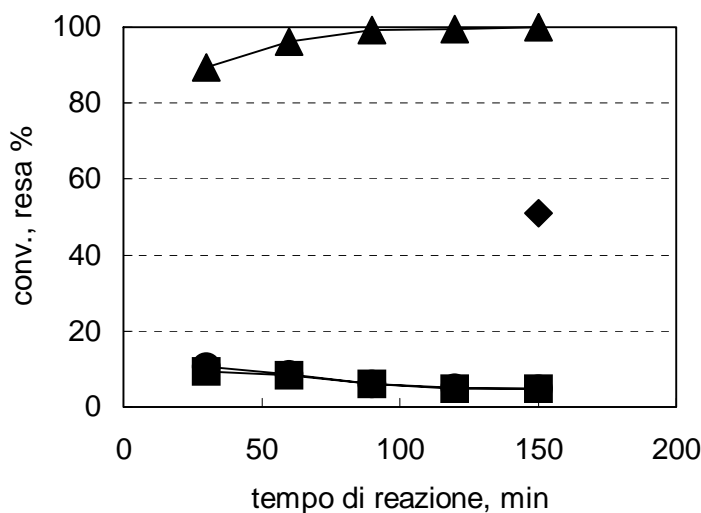
2-metil-4-[(2-metil-1-naftil)ossi]naftalen-1(4H)-one

2-metil-4-[(2-metil-4-ossido-1,4-diidronaftalen-1-il)ossi]naftalen-1(4H)-one

**Figura 5.2.** Esempi di molecole che rispondono ai requisiti di massa ottenuti dall'analisi HPLC-MS.

La prova di Figura 5.3 è stata condotta utilizzando una soluzione molto diluita di 2-metil-1-naftolo in acetone, addizionata alla soluzione acquosa contenente  $H_2O_2$ . E' stata condotta una seconda prova, utilizzando una soluzione maggiormente concentrata di 2-metil-1-naftolo, al fine di aumentare la produttività di menadione. I risultati sono riassunti in Figura

5.3. In questo caso si osserva una conversione nettamente più alta rispetto al caso precedente, mentre la resa è rimasta sostanzialmente uguale; di conseguenza, la selettività a menadione è più bassa (è praticamente sovrapposta alla curva della resa). Questo significa che l'utilizzo di una maggior concentrazione di 2-metil-1-naftolo ha aumentato proporzionalmente la quantità di menadione prodotto, ma ha ancor di più accelerato le reazioni indesiderate di formazione dei prodotti pesanti. Questo è dovuto al fatto che queste ultime sono reazioni bimolecolari, e sono quindi favorite da un aumento di concentrazione del reagente.

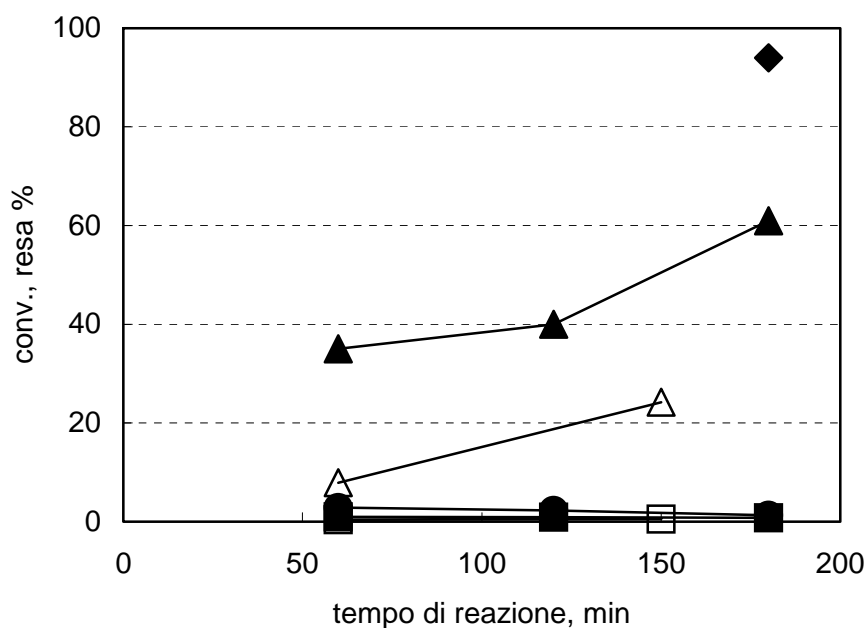


**Figura 5.3.** Prove di reattività in modalità B. Catalizzatore a, volume 1 cm<sup>3</sup> (0.078 g). Ossidante: 6 ml di soluzione H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3.5wt%. Substrato: addizionati 10 ml di soluzione contenente 0.00106 moli di 2-metil-naftolo in acetone. Simboli: conversione 2-metil-1-naftolo (▲), resa menadione (■), selettività menadione (●), conversione H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (◆). Rapporto molare totale H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/2-metil-1-naftolo = 7. La resa e la conversione vengono calcolate rispetto alla quantità alimentata fino a quel momento, non rispetto alla quantità totale che viene alimentata durante tutta la prova.

I risultati delle prove condotte col medesimo catalizzatore, ma con modalità di reazione A, sono riportati in Figura 5.4. In questo caso la soluzione di ossidante viene aggiunta goccia a goccia alla soluzione di 2-metil-1-naftolo in acetone; si osserva pertanto un progressivo aumento della conversione del substrato. La resa in menadione è bassissima, e diminuisce ulteriormente all'aumentare del tempo di reazione. Pertanto in questo caso



il contributo della reazione parallela di formazione dei prodotti pesanti è nettamente prevalente su quella di ossidazione selettiva del reagente. Come era lecito attendersi, questa modalità di conduzione della reazione, in cui il rapporto tra ossidante e 2-metil-1-naftolo è molto basso, favorisce le reazioni bimolecolari (radicaliche o acido-catalizzate) che portano alla formazione dei prodotti pesanti, piuttosto che la reazione di ossidazione; quindi la selettività a menadione è bassissima. La medesima prova, condotta col catalizzatore **b**, ha fornito risultati simili. La prova condotta in assenza di catalizzatore (i risultati sono riportati nella Figura 5.4) ha dato valori inferiori di conversione, e resa molto bassa in menadione. Quindi il catalizzatore nella modalità A fornisce un contributo alla reazione, ma esclusivamente per la formazione di prodotti pesanti.



**Figura 5.4.** Prove di reattività in modalità A. Catalizzatore a, volume 1 cm<sup>3</sup> (0.058 g). Substrato: 12 ml di soluzione contenente 0.00114 moli di 2-metil-1-naftolo in acetone. Aggiunti 3 ml di soluzione H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3.5%wt. Simboli: conversione 2-metil-1-naftolo (▲), resa menadione (■), selettività menadione (●), conversione H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (◆). Prova in assenza di catalizzatore: conversione 2-metil-1-naftolo (△), resa menadione (□). Rapporto molare totale H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/2-metil-1-naftolo = 3.

In conclusione, le prove condotte utilizzando una soluzione molto diluita di  $\text{H}_2\text{O}_2$  non hanno fornito risultati soddisfacenti; le rese in menadione sono molto basse, a causa della presenza di reazioni parallele di formazione di prodotti pesanti. La modalità di conduzione delle prove permette di controllare il contributo relativo delle diverse reazioni, ma la selettività conseguita è comunque bassa. Inoltre, reazioni consecutive di degradazione del menadione, con formazione di  $\text{CO}_2$ , causano un ulteriore abbassamento della selettività quando il tempo di reazione viene prolungato.

### 5.1.2 – Prove con $\text{H}_2\text{O}_2$ al 7%wt

Le prove condotte in modalità **A**, con  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 7%wt, con catalizzatore **a** hanno dato modesti risultati con rese in menadione minori del 7%, che rimangono invariate per tutto il tempo di reazione, solo negli ultimi 30 minuti la resa cala leggermente; la conversione (54%) del 2-metil-1-naftolo invece è maggiore di 20 punti percentuali rispetto quella del bianco relativo. Si può affermare che, in queste condizioni, il catalizzatore è poco selettivo a menadione. Questa è una conferma ulteriore della presenza di reazioni parallele e consecutive, che danno origine ai prodotti pesanti. Una maggiore influenza di queste reazioni parassite si nota all'aumentare della concentrazione dell'ossidante da 3,5%wt a 7%wt come dimostrato dall'abbassamento della resa in menadione. Inoltre, come abbiamo già visto, bisogna considerare che la modalità di lavoro A, ovvero quella in cui si alimenta in continuo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , favorisce (a qualunque concentrazione di ossidante), la formazione di prodotti pesanti. In questa modalità il rapporto  $\text{H}_2\text{O}_2$ /2-metil-1-naftolo è basso (tipicamente minore di 10), ma nei primi minuti, quando sono state aggiunte poche gocce di perossido di idrogeno, il rapporto risulta essere ancora minore incrementando significativamente la formazione dei prodotti pesanti e come conseguenza la diminuzione di selettività.

### 5.1.3 – Prove con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35%wt

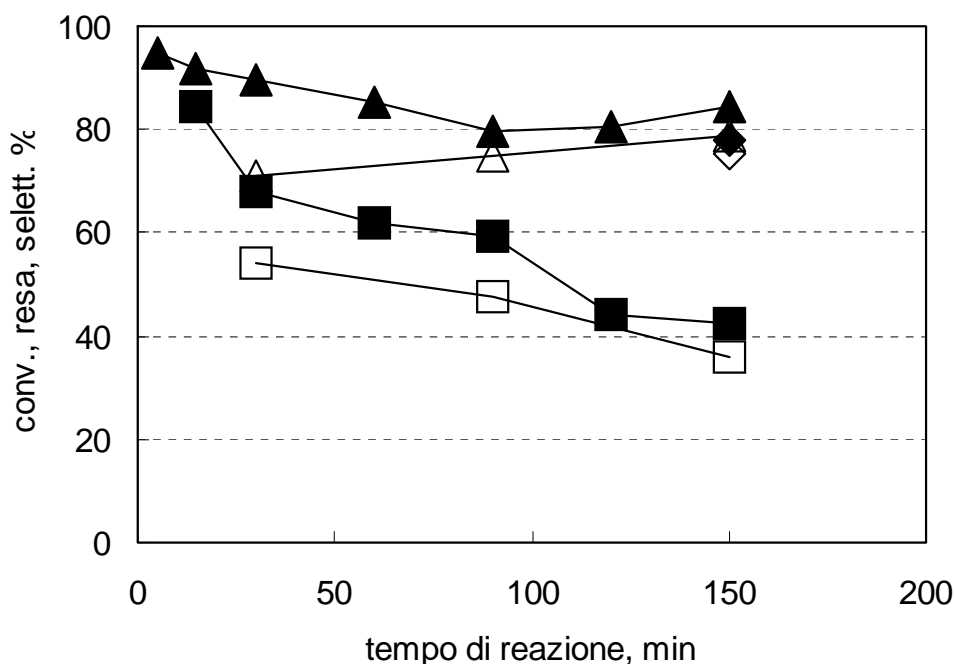
Si è deciso pertanto di condurre prove utilizzando concentrazioni superiori di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, al fine di favorire cineticamente la reazione di ossidazione. In Figura 5.5 vengono riportati i valori di conversione di 2-metil-1-naftolo e di resa in menadione, per il catalizzatore **a**, con modalità di reazione B e con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35%wt in soluzione acquosa. Nella stessa figura vengono anche riportati i valori ottenuti in assenza di catalizzatore. E' possibile osservare i seguenti effetti:

1. Anche in assenza di catalizzatore, si ottiene conversione elevata del 2-metil-1-naftolo e resa elevata in menadione. Quindi in presenza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ad elevata concentrazione la reazione non necessita di catalizzatore.
2. In presenza del catalizzatore si ottengono conversioni e rese in menadione inizialmente maggiori rispetto ai valori ottenuti senza catalizzatore. Dopo circa 100 minuti di reazione, però, le prestazioni sono sostanzialmente coincidenti; anche la conversione finale di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è uguale nei due casi. Quindi il catalizzatore inizialmente contribuisce alla reazione, portando ad una resa maggiore in menadione e, soprattutto, ad una selettività superiore. Tuttavia esso subisce disattivazione, ed infine la sua presenza diventa sostanzialmente ininfluenza sulla reazione.
3. L'andamento della conversione in presenza di catalizzatore, con un minimo in corrispondenza di un tempo pari a circa 100 minuti, deriva quindi dalla somma dei due contributi, eterogeneo (catalitico) ed omogeneo.
4. In entrambi i casi la resa a menadione diminuisce, a indicare la presenza di fenomeni di degradazione del prodotto; pertanto questa reazione non è dovuta al catalizzatore.
5. Per quanto riguarda la formazione dei sottoprodotti pesanti, si nota che la selettività a menadione iniziale è molto alta (i valori di resa e conversione iniziale in presenza di catalizzatore sono molto simili tra

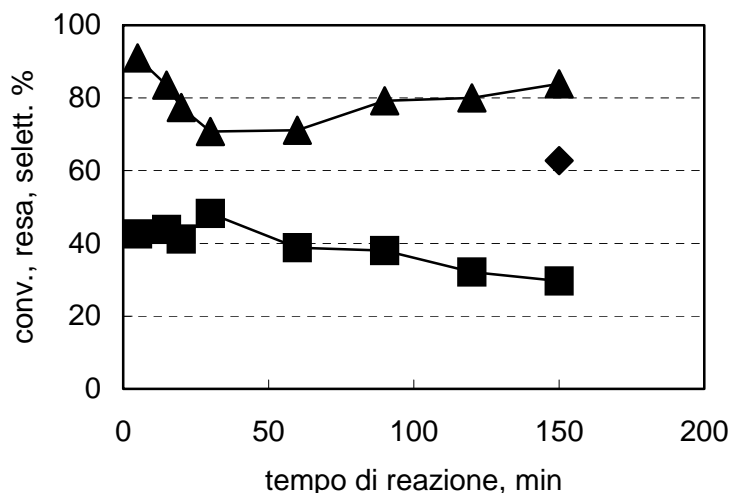
loro); quindi una elevata concentrazione di acqua ossigenata favorisce effettivamente la reazione di ossidazione rispetto a quella di formazione dei prodotti di condensazione/accoppiamento.

Il contributo del catalizzatore diventa ancora meno importante quando se ne diminuisce la quantità (Figura 5.6). In questo caso i valori di resa in menadione ottenuti sono simili a quelli ottenuti in assenza del catalizzatore (Figura 5.5); il minimo sulla conversione è ancora più evidente, perché il catalizzatore disattiva ancora più rapidamente, e dopo meno di 50 minuti di reazione rimane solo il contributo omogeneo della reazione.

E' importante osservare che lo stesso andamento di minimo è stato osservato anche nel caso della reazione condotta con  $H_2O_2$  diluita (Figura 5.3).

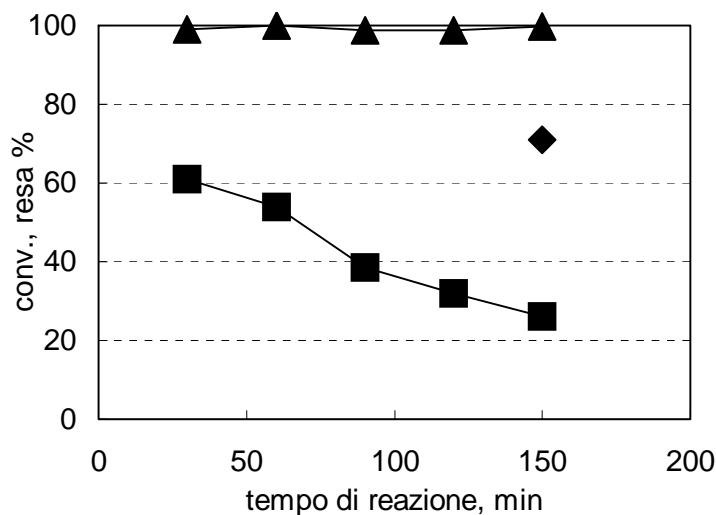


**Figura 5.5.** Prove di reattività in modalità B. Catalizzatore a, volume  $2\text{ cm}^3$  (0.1127 g). Ossidante: 6 ml di soluzione  $H_2O_2$  al 35%wt. Substrato: addizionati 10 ml di soluzione contenente 0.00067 moli di 2-metil-naftolo in acetone. Simboli: conversione 2-metil-1-naftolo (▲), resa menadione (■), conversione  $H_2O_2$  (◆). Prova in assenza di catalizzatore: conversione 2-metil-1-naftolo (△), resa menadione (□), conversione  $H_2O_2$  (◇). Rapporto molare totale  $H_2O_2$ /2-metil-1-naftolo = 105. La resa e la conversione vengono calcolate rispetto alla quantità alimentata fino a quel momento, non rispetto alla quantità totale che viene alimentata durante tutta la prova.



**Figura 5.6.** Prove di reattività in modalità B. Catalizzatore a, volume 1 cm<sup>3</sup> (0.0672 g). Ossidante: 6 ml di soluzione H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35%wt. Substrato: addizionati 10 ml di soluzione contenente 0.0012 moli di 2-metil-1-naftolo in acetone. Simboli: conversione 2-metil-1-naftolo (▲), resa menadione (■), conversione H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (◆). Rapporto molare totale H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/2-metil-1-naftolo = 60. La resa e la conversione vengono calcolate rispetto alla quantità alimentata fino a quel momento, non rispetto alla quantità totale che viene alimentata durante tutta la prova.

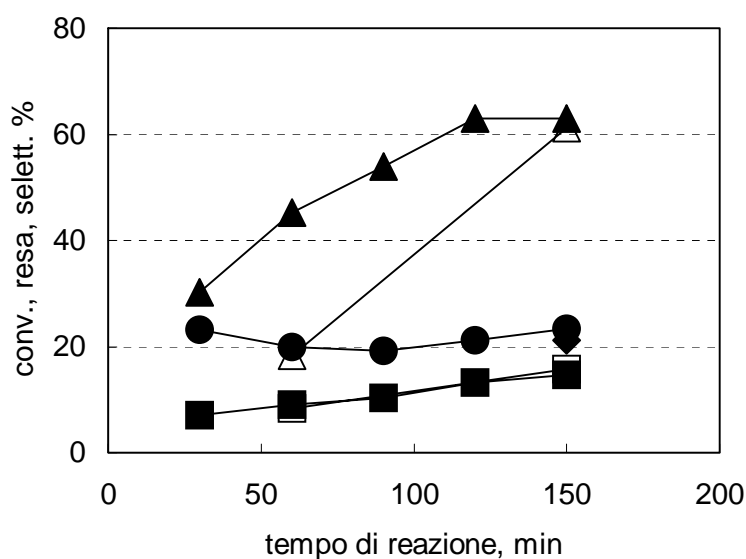
I risultati delle prove condotte con il catalizzatore **b**, e la modalità di reazione B, sono riportati in Figura 5.7; le condizioni sono simili a quelle di Figura 5.6, per avere un confronto di reattività tra i due campioni **a** e **b**.



**Figura 5.7.** Prove di reattività in modalità B. Catalizzatore b, volume 1 cm<sup>3</sup> (0.112 g). Ossidante: 6 ml di soluzione H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35%wt. Substrato: addizionati 10 ml di soluzione contenente 0.0012 moli di 2-metil-1-naftolo. Simboli: conversione 2-metil-1-naftolo (▲), resa menadione (■), conversione H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (◆). La selettività a menadione coincide con la resa. Rapporto molare totale H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/2-metil-1-naftolo = 60.

Il campione **b** è più attivo del catalizzatore **a**, e mantiene la conversione iniziale per l'intero tempo della prova; questo è probabilmente dovuto al fatto che eventuali fenomeni di disattivazione, anche se presenti, vengono mascherati dalla maggiore attività. La resa in menadione è però sempre inferiore a quella del campione **a**, nonostante la conversione più elevata. Per questa ragione la selettività è di molto inferiore, anche per tempi di reazione molto bassi. In pratica, la resa in menadione è la stessa di quella ottenuta in assenza di catalizzatore. Questo significa che con questo catalizzatore si ha una elevata formazione di prodotti pesanti, ed in pratica l'unico contributo alla reazione è quello di una maggiore formazione di sottoprodotti. Questo è probabilmente dovuto al maggior numero di centri acidi presenti sul campione **b**; i centri acidi possono favorire la condensazione dei gruppi idrosso e quindi la formazione dei prodotti pesanti.

Il confronto con la modalità di reazione A viene fatto in Figura 5.8, per il campione **a**. Anche in questo caso, come per le reazioni condotte con  $\text{H}_2\text{O}_2$  a bassa concentrazione, si osserva un progressivo aumento della conversione del substrato e della resa a menadione. La selettività a menadione si mantiene costante, pari a circa il 20%. Questo significa che lo schema di reazione consiste principalmente di reazioni tra loro parallele, a formare il menadione e i sottoprodotti, mentre non sono presenti reazioni consecutive, che porterebbero ad una diminuzione della selettività all'aumentare della conversione del 2-metil-1-naftolo. I sottoprodotti derivano da reazioni primarie che coinvolgono il 2-metil-1-naftolo, presente in elevata concentrazione nel corso della reazione. Una altra analogia con le prove a bassa concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  riguarda la prova condotta in assenza di catalizzatore; anche in questo caso la conversione ottenuta è più bassa di quella conseguita in presenza di catalizzatore, e la resa a menadione è la medesima. Si conferma pertanto che in queste condizioni di reazione l'unico contributo del catalizzatore è quello di formazione dei sottoprodotti.

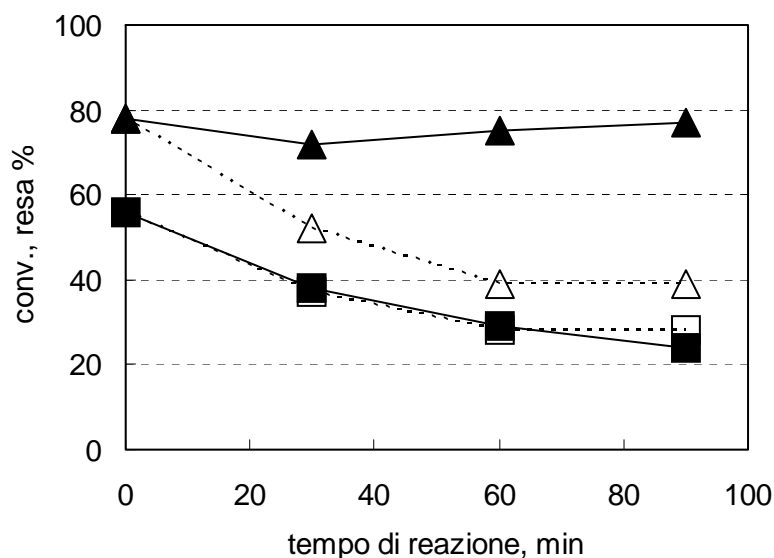


**Figura 5.8.** Prove di reattività in modalità A. Catalizzatore a, volume 1 cm<sup>3</sup> (0.067 g). Substrato: 15 ml di soluzione contenente 0.0014 moli di 2-metil-1-naftolo in acetone. Aggiunti 3 ml di soluzione H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35%wt. Simboli: conversione 2-metil-1-naftolo (▲), resa menadione (■), selettività menadione (●), conversione H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (◆). Prova in assenza di catalizzatore: conversione 2-metil-1-naftolo (△), resa menadione (□). Rapporto molare totale H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/2-metil-1-naftolo = 24.

Una ulteriore conferma del ruolo delle reazioni omogenee è stata ottenuta conducendo una prova secondo la seguente metodologia: (a) la prova di Figura 5.6 (modalità B, catalizzatore **a**) è stata ripetuta, interrompendo però la alimentazione dopo 60 minuti; le prove di Figura 5.6 indicano che dopo 60 minuti il ruolo delle reazioni catalizzate dal solido è meno importante di quello delle reazioni omogenee, a causa di fenomeni di disattivazione del catalizzatore stesso; (b) si è filtrato il catalizzatore; (c) si è proseguita la prova per altri 60 minuti, continuando ad aggiungere la parte rimanente di soluzione di 2-metil-1-naftolo in acetone, e si è poi lasciata la miscela in reazione per altri 30 minuti dopo aver completato la alimentazione di 2-metil-1-naftolo. In questo modo, è possibile capire se le reazioni successive sul menadione sono catalizzate dal solido o avvengono anche in condizioni omogenee.

In Figura 5.9 vengono riportati i risultati ottenuti, indicando come tempo zero quello di inizio della prova dopo filtrazione del catalizzatore. Le curve tratteggiate indicano i valori di conversione 2-metil-1-naftolo e resa

in menadione teorici, ottenibili cioè in assenza totale di reazione; la resa teorica diminuisce, perché aumenta progressivamente la quantità di 2-metil-1-naftolo alimentata fino a quel momento. Si osserva che mentre la resa sperimentale coincide con quella teorica, a indicare che successivamente alla filtrazione del catalizzatore non è stato prodotto altro menadione, ma nemmeno esso è stato degradato a dare prodotti di trasformazione consecutiva, la conversione rimane elevata. Poiché non si forma altro menadione, il reagente viene convertito a prodotti pesanti, a causa di quelle reazioni in fase omogenea, non catalizzate, evidenziate dalle prove di riferimento realizzate in assenza di catalizzatore.



**Figura 5.9.** Prove di reattività in modalità B, dopo filtrazione del catalizzatore. Ossidante: 6 ml di soluzione  $H_2O_2$  al 35%wt. Substrato: addizionati 10 ml di soluzione contenente 0.0011 moli di 2-metil-1-naftolo in acetone. Simboli: conversione 2-metil-1-naftolo (▲), resa menadione (■), conversione teorica 2-metil-1-naftolo (△), resa teorica menadione (□).



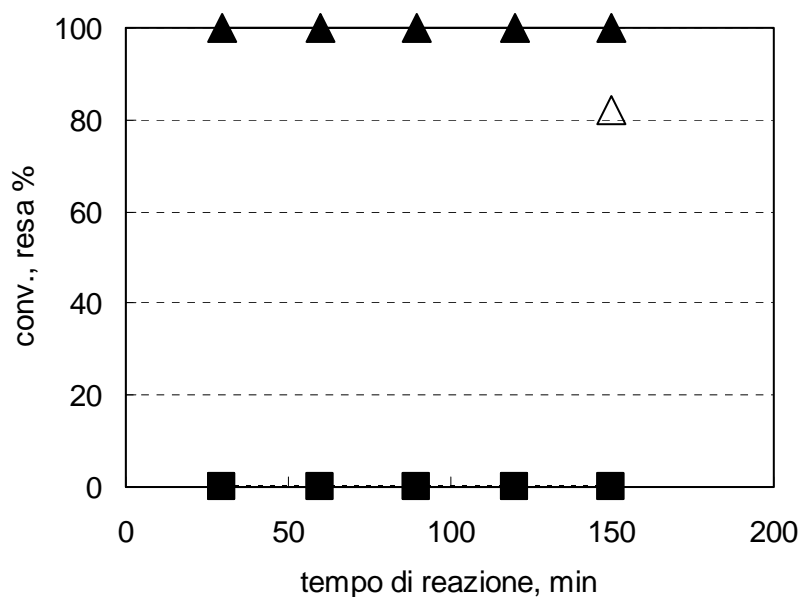
## 5.2 – PROVE UTILIZZANDO CATALIZZATORI A BASE DI POLIOSSOMETALLATI CON STRUTTURA DI TIPO KEGGIN CONTENENTI NIOBIO

### 5.2.1 – Prove con $\text{H}_2\text{O}_2$ al 7%wt

Per questo tipo di ossidazione in fase liquida, sono stati testati catalizzatori a base di poliossometallati, con struttura di tipo Keggin, contenenti Niobio in quanto in letteratura è nota la reazione di ossidazione del 2-metil-1-naftolo a menadione con  $\text{O}_2$  catalizzata con eteropolicomposti  $\text{H}_{3+n}\text{PMo}_{12-n}\text{VnO}_{40}$  [2].

Sapendo che, il  $\text{Nb}^{5+}$  è un attivatore del perossido di idrogeno, si è deciso di utilizzare un eteropolicomposto contenente Nb. Per i test di reattività, è stata scelta la modalità di reazione **B** in quanto, è risultata essere quella che limita la formazione di prodotti pesanti. Le condizioni operative sono le stesse utilizzate nel caso delle prove con gli aerogel contenenti  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

In Figura 5.10 vengono riportati i valori di conversione di 2-metil-1-naftolo e di resa in menadione in funzione del tempo di reazione, ottenuti con poliossometallati di niobio in modalità B. In questo caso si è utilizzata una concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  pari al 7%wt.

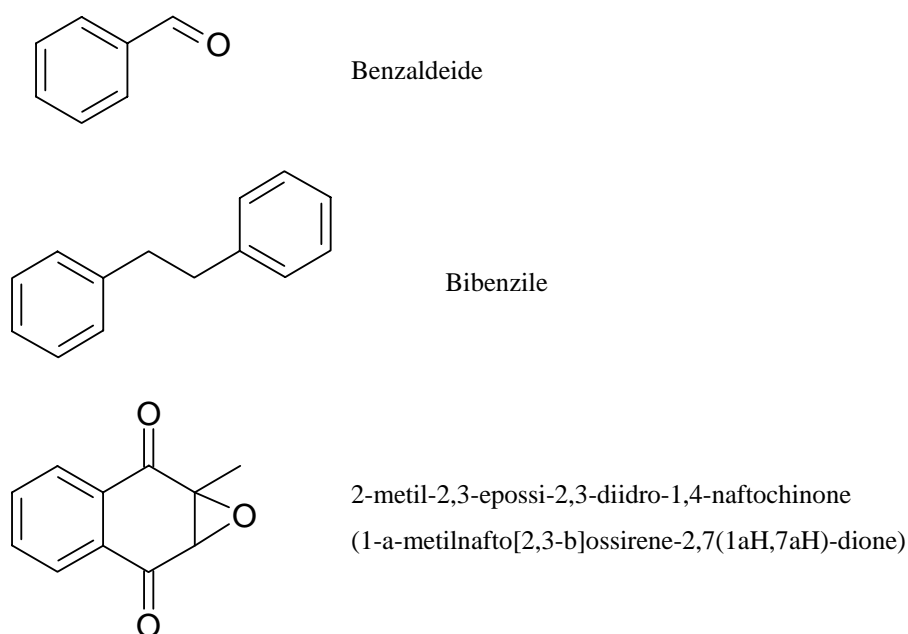


**Figura 5.10.** Prove di reattività in modalità B. Catalizzatore eteropoliconposti di Nb, 0.5 g. Substrato: addizionati 10 ml di soluzione contenente 0.00081 moli di 2-metil-1-naftolo in acetone. Ossidante: 6 ml di soluzione H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 7%wt. Simboli: conversione 2-metil-1-naftolo (▲), resa menadione (■), conversione H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (△). Rapporto molare totale H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/2-metil-1-naftolo = 14.

La conversione del 2-metil-1-naftolo è praticamente totale dopo i primi 30 minuti di reazione e rimane tale per tutto il tempo di reazione, mentre la resa in menadione è nulla.

Nel cromatogramma ottenuto dal GC-FID, sono stati identificati tre nuovi picchi. L'analisi con un GC-MS (Agilent equipaggiata con colonna HP5 30m x 0.25 µm) ne ha permesso l'identificazione. I tre nuovi picchi sono stati identificati nel seguente modo: uno come il prodotto di sovraossidazione dello stesso menadione, ovvero come il prodotto derivante dall'eossidazione del doppio legame del ciclo ossidato (cioè quello non aromatico), l'altro come bibenzile, derivante dalla condensazione di due molecole di toluene dovuta alla presenza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e catalizzatore nella fase di l'estrazione. Il terzo prodotto incognito, è stato riconosciuto come benzaldeide, ottenuta, durante la fase di estrazione, dall'ossidazione del gruppo metile del toluene.

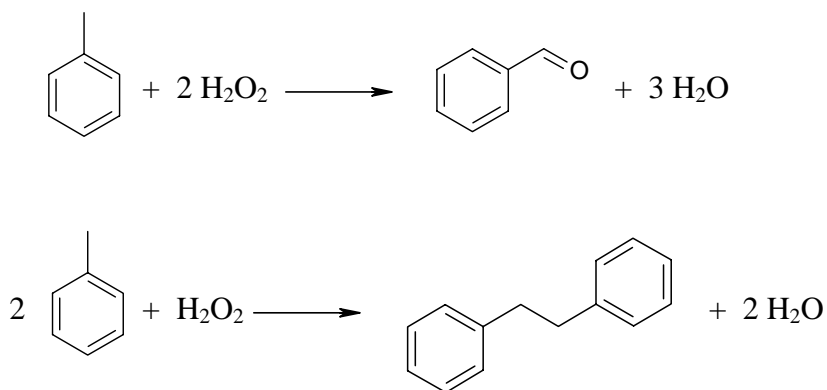
Di seguito in Figura 5.11 vengono riportati i prodotti identificati dal GC-MS:



**Figura 5.11.** Composti identificati tramite analisi con GC-MS.

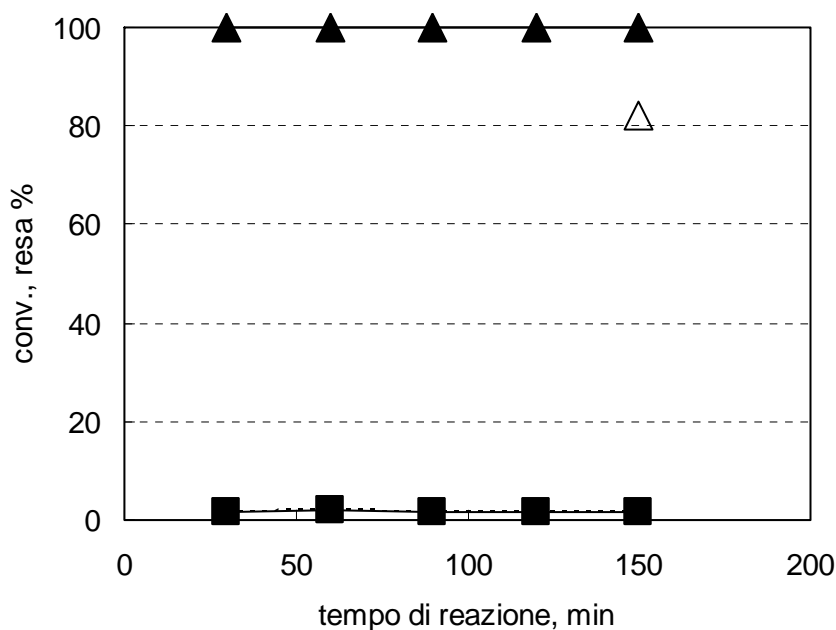
La formazione dell'epossido è una conseguenza probabilmente del fatto che il catalizzatore è troppo attivo nella reazione di ossidazione; ipotesi confermata anche dalla presenza degli altri due composti derivanti dall'ossidazione del toluene, in cui la quantità di perossido d'idrogeno era minima.

Le reazioni di ossidazione del toluene sono le seguenti:



Questi risultati possono essere giustificati oltre che dalle proprietà ossidative del poliossometallato, anche da una catalisi di tipo omogeneo essendo il catalizzatore solubile nell'ambiente di reazione. Infatti, in queste condizioni, il poliossometallato di niobio è scisso nelle sue coppie ioniche, pertanto l'azione catalitica dell'anione di Keggin, viene favorita, rispetto ad una catalisi di tipo eterogeneo e anche piccole quantità di catalizzatore sono in grado di attivare la  $H_2O_2$ .

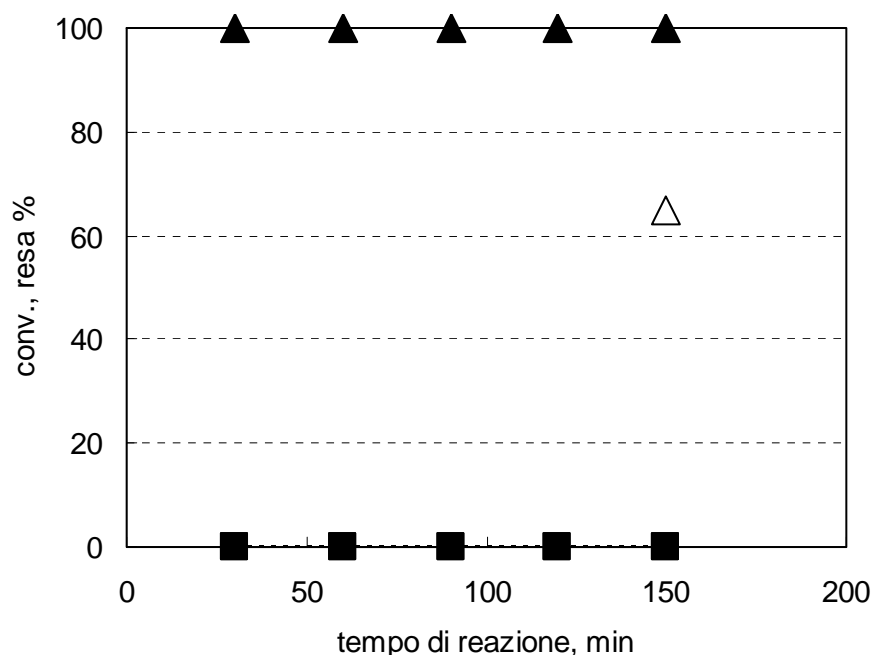
Dai risultati ottenuti in modalità B con  $H_2O_2$  al 7%wt e con 0.5g di catalizzatore (Figura 5.10) è stato ipotizzato che, una prova condotta nelle medesime condizioni ma con una quantità di catalizzatore dimezzata, potesse dare risultati migliori. In realtà, si è visto sperimentalmente che, nonostante la quantità di catalizzatore fosse la metà (0.236 g), la reazione ha dato risultati del tutto simili, ovvero rese minori del 1.5 %, e conversione totale, per tutto il tempo di reazione (Figura 5.12).



**Figura 5.12.** Prove di reattività in modalità B. Catalizzatore eteropoliconposti di Nb, 0.246 g. Substrato: addizionati 10 ml di soluzione contenente 0.00067 moli di 2-metil-1-naftolo in acetone. Ossidante: 6 ml di soluzione  $H_2O_2$  al 7%wt. Simboli: conversione 2-metil-1-naftolo ( $\blacktriangle$ ), resa menadione ( $\blacksquare$ ), conversione  $H_2O_2$  ( $\triangle$ ). Rapporto molare totale  $H_2O_2$ /2-metil-1-naftolo = 14.

### 5.2.3 – Prove con $H_2O_2$ al 35%wt

La conferma del fatto che questo tipo di catalizzatore è troppo attivo, viene data dalle prove con  $H_2O_2$  al 35%wt. Infatti, queste prove danno una resa in menadione pari a zero e conversione totale del 2-metil-1-naftolo per tutto il tempo di reazione (Figura 5.13).

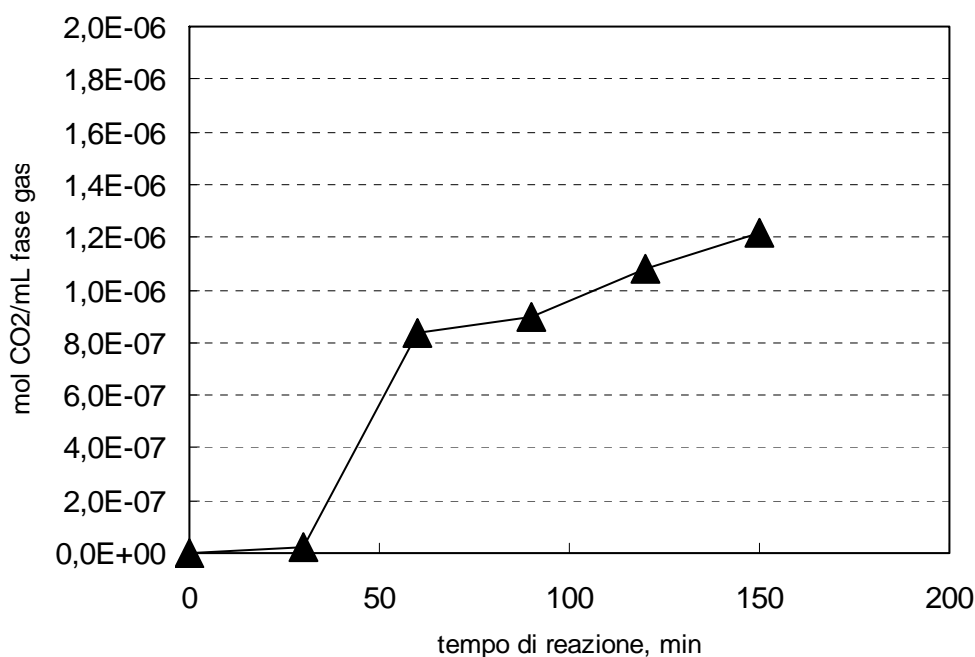


**Figura 5.13.** Prove di reattività in modalità B. Catalizzatore eteropoliconposti di Nb, 0.215 g. Substrato: addizionati 10 ml di soluzione contenente 0.00072 moli di 2-metil-1-naftolo in acetone. Ossidante: 6 ml di soluzione  $H_2O_2$  al 35%wt. Simboli: conversione 2-metil-1-naftolo ( $\blacktriangle$ ), resa menadione ( $\blacksquare$ ), conversione  $H_2O_2$  ( $\triangle$ ). Rapporto molare totale  $H_2O_2$ /2-metil-1-naftolo = 34.

Questi risultati dimostrano che l'utilizzo di  $H_2O_2$  al 35%wt dà un'ossidazione totale, con formazione di  $CO_2$  e  $H_2O$ . A tal proposito, è stata condotta una prova in modalità B con  $H_2O_2$  al 35%wt e con 0,248g di catalizzatore senza campionamento intermedio della fase liquida, ma con prelievi di aliquote da 0.5 mL a tempi definiti (ogni trenta minuti) della fase gas dal cielo del reattore.

I campioni sono analizzati con gas cromatografo con detector TCD della Carlo Erba GC 6000 equipaggiato con una colonna impaccata, con granulometria compresa tra gli  $80 \div 100$  mesh, di diametro un  $1/8''$  e lunga 6m. La rampa termica prevede una isoterma di 8 minuti a  $80^{\circ}\text{C}$  poi un aumento di  $32^{\circ}\text{C}$  al minuto fino a  $160^{\circ}\text{C}$  dove vi rimane per ulteriori 20 minuti.

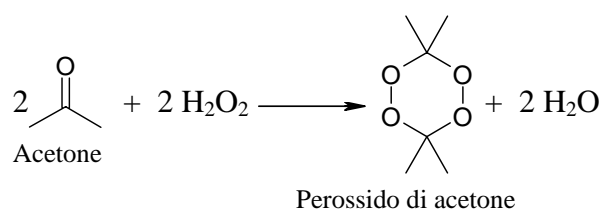
I risultati ottenuti hanno confermato la nostra supposizione, ovvero che la concentrazione di  $\text{CO}_2$  è superiore di 50 volte rispetto a quella al tempo zero già dopo 1 ora di reazione, come si può vedere in Figura 5.13. La concentrazione cresce notevolmente nella prima ora, poi la velocità con la quale si concentra  $\text{CO}_2$  diminuisce fino a stabilizzarsi su un valore di  $1,2 \cdot 10^{-6}$  mol  $\text{CO}_2/\text{mL}$  di fase gas.



**Figura 5.13.** Prove di reattività in modalità B. Catalizzatore eteropoliconposti di Nb, 0.215 g. Substrato: addizionati 10 ml di soluzione contenente 0.00078 moli di 2-metil-1-naftolo in acetone. Ossidante: 6 ml di soluzione  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 35%wt. (▲) Andamento della concentrazione della  $\text{CO}_2$  nel cielo del reattore.

Durante le prove di reattività condotte con il poliossometallato di niobio e con  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 35%wt, si è notata la formazione del perossido di acetone (composto altamente esplosivo) sulle pareti del refrigerante. La reazione tra perossido di idrogeno e acetone è catalizzata da soluzioni debolmente acide, pertanto un ambiente di reazione con un pH 1-2, dovuto alla presenza del Keggin e un'elevata concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ne giustifica la formazione.

Il processo di formazione del perossido avviene secondo la seguente reazione:



Questa prova ha confermato nuovamente che questo tipo di catalizzatori non possono essere utilizzati nelle ossidazione selettiva del 2-metil-1-naftolo a menadione.

## **Bibliografia**

- [1] V. R. Choudhary, C. Samanta, T. V. Choudhary Appl. Catal. A., 308 (2006) 128.
- [2] O. A. Kholdeeva, O. V. Zalomaeva, A. N. Shmakov, M. S. Melgunov, A. B. Sorokin, J. Catal., 236 (2005) 62.





## 6

### CONCLUSIONI

#### 6.1 – CONCLUSIONI PROVE CON CATALIZZATORI Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DISPERSI IN SiO<sub>2</sub> AEREOGEL

Lo studio della reazione di ossidazione del 2-metil-1-naftolo con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e catalizzatori a base di Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha permesso di trarre le seguenti conclusioni:

1. Catalizzatori a base di ossido di niobio disperso in silice sono attivi nella ossidazione di 2-metil-1-naftolo a menadione con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ma danno luogo anche alla formazione di sottoprodotti derivanti da reazione di condensazione, probabilmente di tipo acido-catalizzata, del reagente stesso. E' quindi importante utilizzare sistemi aventi un basso numero di centri acidi superficiali.
2. La reattività dei catalizzatori ha un ruolo non trascurabile (rispetto alle reazioni di tipo omogeneo) solo utilizzando soluzioni molto diluite di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; in queste condizioni il catalizzatore è abbastanza selettivo a menadione, ma le sue prestazioni vengono peggiorate dalla presenza di reazioni omogenee di formazione di prodotti pesanti a partire dal reagente stesso, mediante meccanismi che possono essere ancora di tipo acido o di tipo radicalico. Queste reazioni sono prevalenti rispetto alla formazione dei sottoprodotti catalizzata dal solido.
3. Per rendere effettivo il ruolo del catalizzatore è necessario utilizzare quantità di catalizzatore più grandi possibile, in modo che la catalisi di tipo ossidativo prevalga sulla formazione omogenea dei sottoprodotti.

4. La modalità di conduzione delle prove è molto importante, per ottenere elevate selettività a menadione e minimizzare la formazione dei sottoprodotti; questo vale sia per le prove condotte in presenza di catalizzatore che per quelle condotte senza catalizzatore. In generale, è da preferire la modalità che mantiene più bassa la concentrazione di 2-metil-1-naftolo, equivale a dire un alto rapporto  $\text{H}_2\text{O}_2$ /2-metil-1-naftolo.
5. Il catalizzatore tuttavia è attivo anche nella reazione di degradazione ossidativa del menadione, reazione consecutiva sul prodotto stesso.

## **6.2 CONCLUSIONE PROVE UTILIZZANDO CATALIZZATORI A BASE DI POLIOSSOMETALLATI CON STRUTTURA DI TIPO KEGGIN CONTENENTI NIOBIO**

Lo studio della reazione di ossidazione del 2-metil-1-naftolo con  $\text{H}_2\text{O}_2$  e catalizzatori a base di poliossometallati di niobio, ha permesso di trarre le seguenti conclusioni:

1. Il catalizzatore di tipo Keggin contenente  $\text{Nb}^{5+}$  risulta essere non selettivo nella formazione di menadione, per l'ossidazione con perossido di idrogeno del 2-metil-1-naftolo, dando luogo a reazioni di ossidazioni consecutive che hanno come risultato la formazione di prodotti di ossidazione totale.
2. Anche con soluzioni diluite di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , il reagente va a conversione totale, ma le rese rimangono sempre bassissime o nulle.
3. Il catalizzatore in condizioni di  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 7% è poco selettivo a menadione, in quanto si formano prodotti di sovrassidazione, quali menadione epossidato e di ossidazione totale come la  $\text{CO}_2$ . In condizioni di  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 35%, invece, il catalizzatore porta a ossidazione totale.

4. La formazione di quantità considerevoli di perossido di acetone, quando si utilizza  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 35% e acetone come solvente, è un fattore da prendere in considerazione, in questo tipo di reazioni;
5. Per i motivi riportati, lo studio e l'impiego di questo tipo di catalizzatori per questa reazione è fortemente limitato.

### 6.3 – CONCLUSIONI

Il processo studiato non è ancora competitivo da un punto di vista industriale, ma bisogna considerare che il processo che utilizza il Cr come ossidante, risulta essere altamente inquinante.

Attualmente le legislazioni relative ai reflui di reazione, sono sempre più restrittive e pertanto le industrie chimiche devono adeguarsi adottando processi intrinsecamente più sicuri e ambientalmente sostenibili.

A tal proposito, lo studio di un processo integrato a basso impatto ambientale per la produzione di vitamina K, è una via ancora aperta verso lo sviluppo di una industria chimica sempre più pulita.







**- III PARTE -**

**Studio dell'attività degli eteropolicomposti  
come catalizzatori per il processo di  
ossodesolforazione del gasolio**





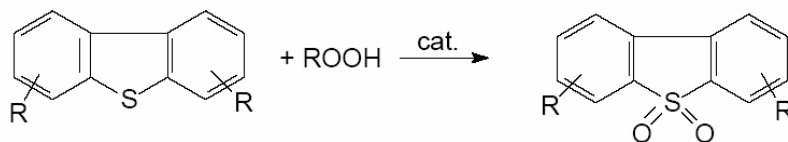
## 1

## INTRODUZIONE

Secondo le recenti normative Europee il contenuto di zolfo presente nel diesel deve essere ridotto a 10 ppm entro il 2009. Il processo convenzionale per rimuovere lo zolfo dal diesel consiste in un idrogenazione catalitica (idro-desolforazione) dove lo zolfo contenuto nei composti viene ridotto a  $H_2S$  e successivamente separato dalla fase liquida. Il processo di idrodesolforazione rimuove facilmente molti tipi di composti organici contenenti zolfo come mercaptani, solfiti e disolfiti. Tuttavia, i composti contenenti zolfo ad alto peso molecolare come ad esempio dibenzotiofeni non possono venire rimossi nelle condizioni standard di reazione, e nella maggior parte dei casi è necessario un ulteriore idrotrattamento a pressione più elevata per rimuoverli. L'aggiunta di un ulteriore step di reazione sotto pressione, aumenta notevolmente i costi di reazione, richiede alte concentrazioni di idrogeno e riduce il ciclo di vita del catalizzatore.

Una tecnologia complementare per ottenere un contenuto di zolfo più basso di 10ppm è il processo di ossodesolforazione.

Questa tecnologia permette di ossidare i composti ad alto peso molecolare, i dibenzodifeni ai corrispondenti solfoni che, essendo composti molto polari, possono venire rimossi facilmente attraverso estrazione o assorbimento.



**Figura 1.1:** Ossidazione dei composti alchil-dibenzodifeni ai corrispondenti solfori.

Il processo di ossodesolforazione è stato studiato largamente in letteratura [1, 2]. In questa reazione come ossidanti vengono utilizzati

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, peracidi, perossidi organici [3]. Questo processo è efficiente e permette di ottenere un contenuto di zolfo basso, ma rispetto al processo di idrotrattamento possiede lo svantaggio dell'alto costo dell'ossidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, perossidi organici). Al fine di superare questo svantaggio ENI e UOP, hanno cercato di sviluppare un nuovo processo di desolfurazione nel quale l'idroperossido viene generato in situ, riducendo così notevolmente i costi di reazione.

**Bibliografia:**

- [1] F. J. Liota, Z. H. Yuan, *Proc. NPRA ann. meet.*, AM-03-23, (2003).
  
- [2] R. E. Levy, A. S. Pappas, V. P. Nero , S. J. DeCanio, *Proc. NPRA ann. meet.*, AM-01-10, (2001).
  
- [3] C. D. Gosling, V. A. Gembicki, R. M. Gatan, A. Cavanna, D. Molinari, *Proc. NPRA ann. meet.*, AM-04-48, (2004).



## 2

# PARTE SPERIMENTALE

### 2.1 CATALIZZATORI

Come catalizzatori sono stati testati eteropoliacidi con differente struttura cristallina: Keggin ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  [1],  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  [1],  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  [1],  $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$  [2],  $\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}$  [1],  $\text{H}_4\text{PMo}_9\text{W}_2\text{O}_{40}$  [3], Anderson ( $(\text{NH}_4)_3\text{TeMo}_6\text{O}_{24}$  [4],  $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$  [5], Well-Dawson ( $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ ) [6] and Dexter-Silverton ( $(\text{NH}_4)_8\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}$ ) [7]. I catalizzatori sono stati tutti sintetizzati da noi in laboratorio, mentre le prove di reattività sono state condotte da ENI tecnologie.

Tutti gli eteropoliacidi di Keggin e Well-Dawson contengono fosforo e sono stati caratterizzati da ENI attraverso  $^{31}\text{P}$  NMR per confermare la loro struttura e determinare una purezza maggiore del 95%. La struttura  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  è stata confermata attraverso  $^{29}\text{Si}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{TeMo}_6\text{O}_{24}$  attraverso  $^{125}\text{Te}$  NMR e  $(\text{NH}_4)_8\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}$  attraverso  $^{95}\text{Mo}$  NMR, anche per questi eteropoliacidi la purezza trovata è maggiore del 95%. Per quanto riguarda gli eteropoliacidi Anderson,  $(\text{NH}_4)_3\text{TeMo}_6\text{O}_{24}$  and  $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ , la struttura è stata confermata attraverso spettroscopia Raman e IR.

I catalizzatori utilizzati sono supportati su allumina, pretrattati con  $\text{HNO}_3$  al fine di rimuovere tutti i siti basici presenti, che possono modificare la struttura cristallina degli eteropoliacidi.

Gli eteropoliacidi vengono supportati attraverso wetness impregnation. Il contenuto di molibdeno su allumina è pari al 12% wt. I catalizzatori sono calcinati in flusso d'aria alla temperatura di 100°C per 5ore.

## **2.2 PROVE IN REATTORE BATCH**

Le prove di reattività sono condotte da ENI in reattore batch alla temperatura di 100°C e alla pressione di 5 bar. I campioni sono analizzati attraverso GC. Ogni prova consiste nel caricare 600mg di catalizzatore in 200mg di diesel sintetico (80%wt n-esadecano e 20%wt tetralina). Come ossidante si utilizza ter-butilidroperossido (10.6mmol).

Metil-dibenzodiofene (4,6 mmol DMDBT) viene utilizzato come molecola modello ad alto peso molecolare contenente zolfo. Il rapporto iniziale tButOOH/4,6 DMDBT è uguale a 8.5.

## **2.3 PROVE IN REATTORE A LETTO FISSO**

Le prove di reattività sono condotte da ENI in reattore a letto fisso tubolare sono condotte nelle stesse condizioni operative delle prove in reattore batch (temperatura 110°C, WHSV 2 h<sup>-1</sup>). Vengono caricati in reattore 3g di catalizzatore (dimensioni del catalizzatore 20-40mesh). Come ossidante viene utilizzato ter-butil idroperossido (TBHP), con una concentrazione in alimentazione pari a 30mmoli/kg.

Il rapporto molare iniziale TBHP/S è pari a 8.5. I solfoni che si formano durante reazione vengono rimossi attraverso assorbimento su colonna in silica gel.

**Bibliografia:**

- [1] G. Brauer, *Handbook of preparative inorganic chemistry*, Academic press, New York (1965).
- [2] O. Akba, F. Guzel, K. Yurdakoc, B. Gumgum, Z. Tez, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem* **27(9)**, 1399-1415 (1997).
- [3] C. Marchal, A. Davidson, R. Thouvenot, G. Hervè, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89(17)**, 3301-3306 (1993).
- [4] H. T. Evans Jr., *Acta Cris.* **B30**, 2095-2100 (1974).
- [5] K. Nomiya, T. Takahashi, T. Shirai, M. Miwa, *Polyedron* **6,2**, 213-218 (1987).
- [6] T. Wijekera, J. Lyons, P. E. Ellis, Jr., Word Patent 00/09262, Filed 12 Aug 1999, Issued 24 Feb 2000
- [7] D.D. Dexter, J. V. Silverton, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** 3589 (1968).



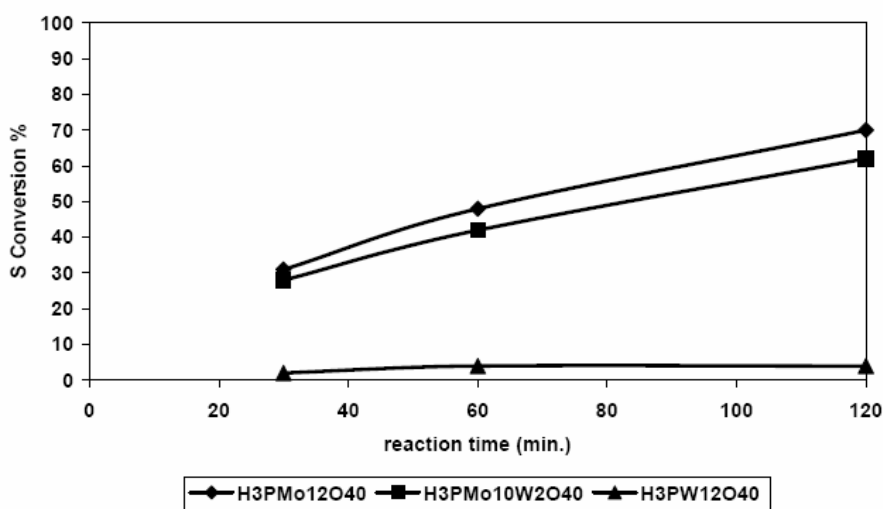


## 3

## RISULTATI E DISCUSSIONE

**3.1 REATTIVITA' IN FUNZIONE DEL TIPO DI METALLO PRESENTE NELLA STRUTTURA DELL'ETEROPOLIACIDO DI KEGGIN**

In letteratura è noto come l'inserimento di molibdeno o tungsteno all'interno della struttura degli eteropoliacidi di Keggin porti a proprietà catalitiche diverse. Per questo motivo sono stati testati tre diversi catalizzatori: il primo contenente solo molibdeno ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ), il secondo contenente solo tungsteno ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) e il terzo contenente entrambi i metalli sia molibdeno sia tungsteno ( $\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}$ ).

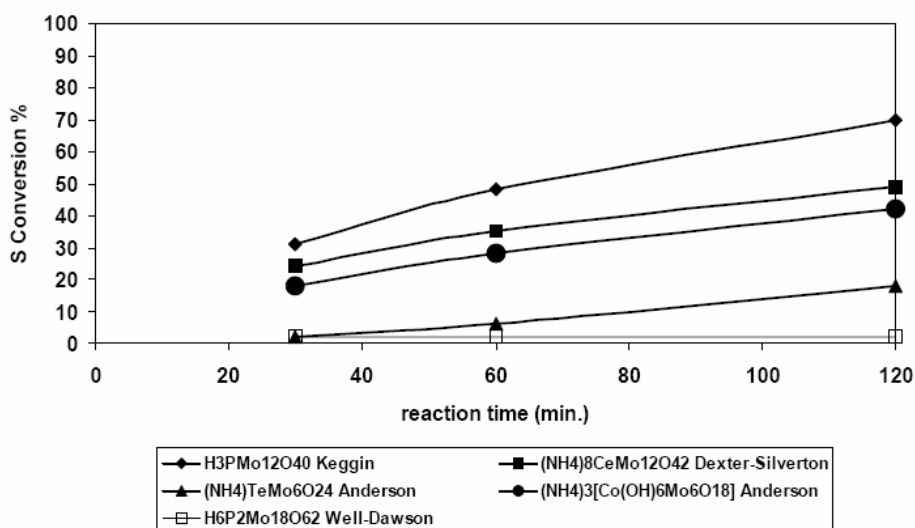


**Figura 3.1:** Reattività in funzione dell'inserimento in struttura di diversi metalli (molibdeno o tungsteno).

Dalla figura 3.1 si nota come il catalizzatore contenente solo tungsteno ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) mostra una scarsa reattività mentre l'eteropoliacido contenente molibdeno ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) risulta essere più attivo, si ottiene una conversione dello zolfo pari al 70% dopo 120 minuti di reazione. Per quanto riguarda il catalizzatore contenente entrambi i metalli ( $\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}$ ) si ha un andamento simile all'acido fosfomolibdico, ma con performance catalitiche leggermente più basse.

### 3.2 REATTIVITA' IN FUNZIONE DELLA DIVERSA STRUTTURA CRISTALLINA DELL'ETEROPOLIACIDO

Una volta stabilito che il molibdeno è in grado di aumentare le performance catalitiche, è stata studiata la reattività dei diversi eteropoliacidi contenenti molibdeno: Keggin ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ), Anderson ( $(\text{NH}_4)_3\text{TeMo}_6\text{O}_{24}$  e  $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ ), Well-Dawson ( $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ ) e Dexter-Silverton ( $(\text{NH}_4)_8\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}$ ).



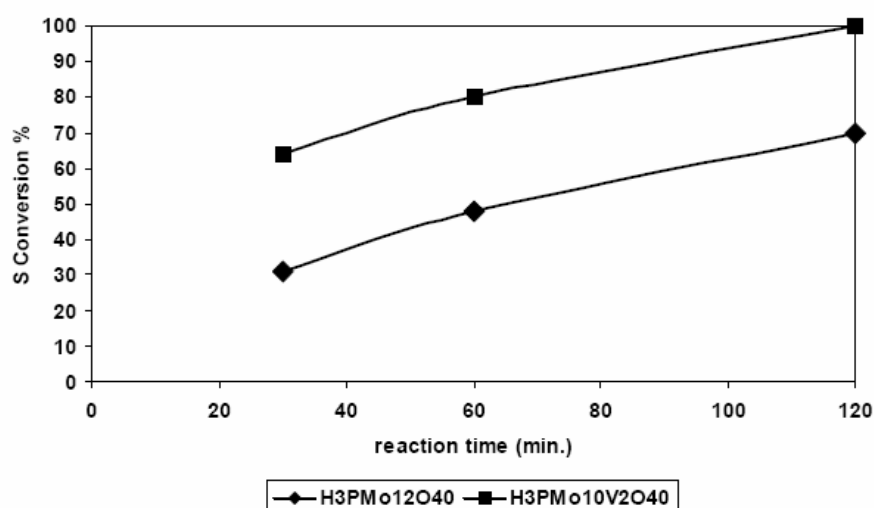
**Figura 3.2:** Studio della reattività in funzione della diversa struttura cristallina dell'eteropoliacido.

In figura 3.2 si nota che l'eteropoliacido a struttura Keggin mostra le migliori proprietà catalitiche, seguito dall'eteropoliacido a struttura Dexter-Silverton. E' interessante notare che l'eteropoliacido a struttura Keggin risulta essere più attivo in reazione dell'eteropoliacido Dexter-Silverton pur possedendo un potenziale redox più basso ( $E^0_{\text{keggin}} = 0.6$ ,  $E^0_{\text{Dexter-Silverton}} = 1.6$  [1,2]). Questo comportamento si spiega perché l'eteropoliacido a struttura Keggin è in grado di stabilizzare l'idroperossido formando il corrispondente perosso-eteropoliacido [3], mentre l'eteropoliacido a struttura Dexter-Silverton non è in grado di formare lo stesso complesso.

Gli eteropoliacidi Anderson mostrano reattività intermedia, mentre gli eteropoliacidi a struttura Dawson non sono cataliticamente attivi in questa reazione; è noto infatti in letteratura che gli eteropoliacidi a struttura Dawson in genere sono attivi come catalizzatori per reazioni di ossidazione in presenza di ossigeno, ma raramente in presenza di idroperossidi.

### 3.3 REATTIVITA' IN FUNZIONE DEL NUMERO DI ATOMI DI VANADIO PRESENTI PER UNITA' ANIONICA DI KEGGIN

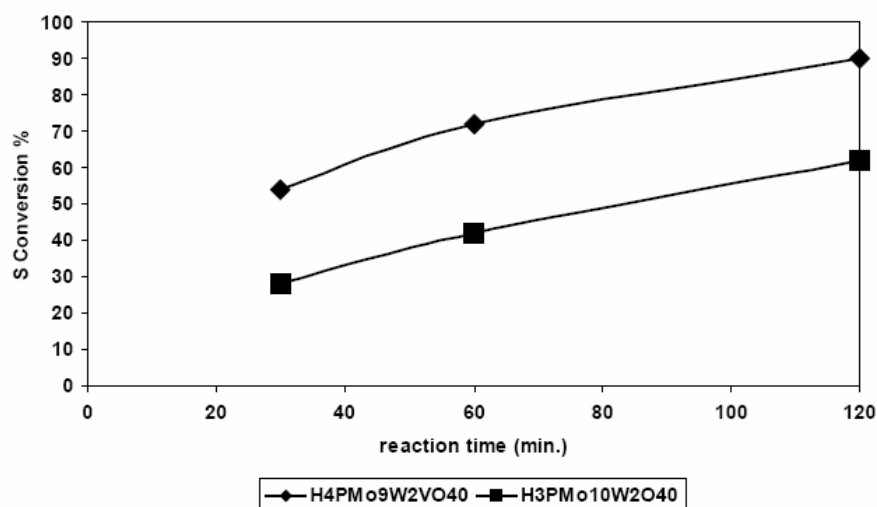
Come detto già in precedenza, dalla letteratura [1] è noto che l'inserimento di uno o più atomi di vanadio all'interno dell'unità anionica  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  migliora notevolmente le proprietà redox del catalizzatore. E' stato quindi sintetizzato e testato in reazione  $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ , che degli eteropoliacidi  $\text{H}_3\text{PMo}_{(12-n)}\text{V}_n\text{O}_{40}$  è il composto con il potenziale redox maggiore.



**Figura 3.3:** Studio della reattività attraverso l'inserimento di due atomi di vanadio nell'unità cationica di Keggin

Dalla figura 3.3 si nota che nella reazione di ossidazione del dibenzotiofene la sostituzione di due atomi di molibdeno con due atomi di vanadio incrementa notevolmente le proprietà catalitiche.

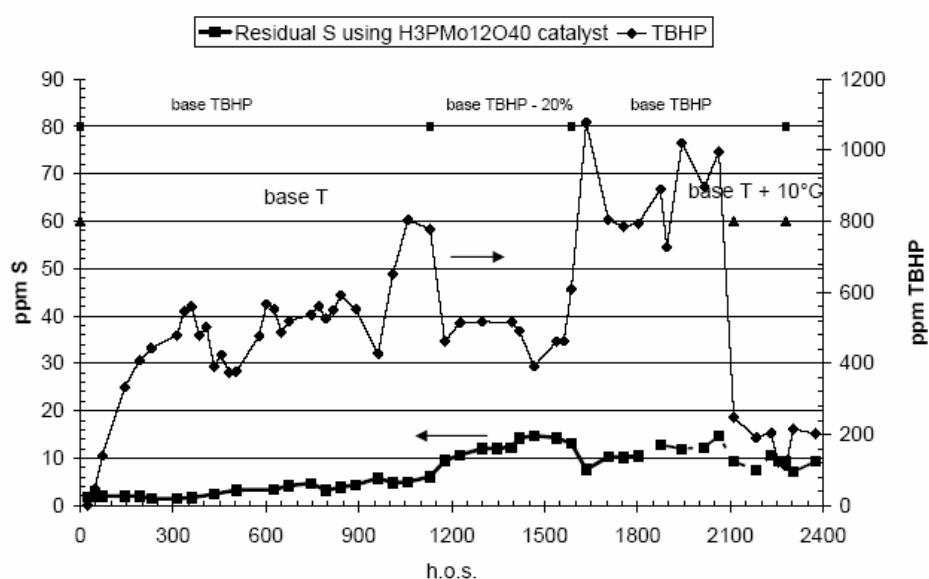
$\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$  permette di convertire completamente lo zolfo in 120 minuti di reazione, dimostrando quindi la maggiore attività di questo catalizzatore. L'aumento delle proprietà catalitiche attraverso l'inserimento del vanadio in struttura viene confermato anche in figura 3.4, dove è confrontata l'attività catalitica di  $\text{H}_4\text{PMo}_9\text{W}_2\text{VO}_{40}$  e  $\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}$ .



**Figura 3.4:** Confronto dell'attività catalitica di  $\text{H}_4\text{PMo}_9\text{W}_2\text{VO}_{40}$  e  $\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}$ .

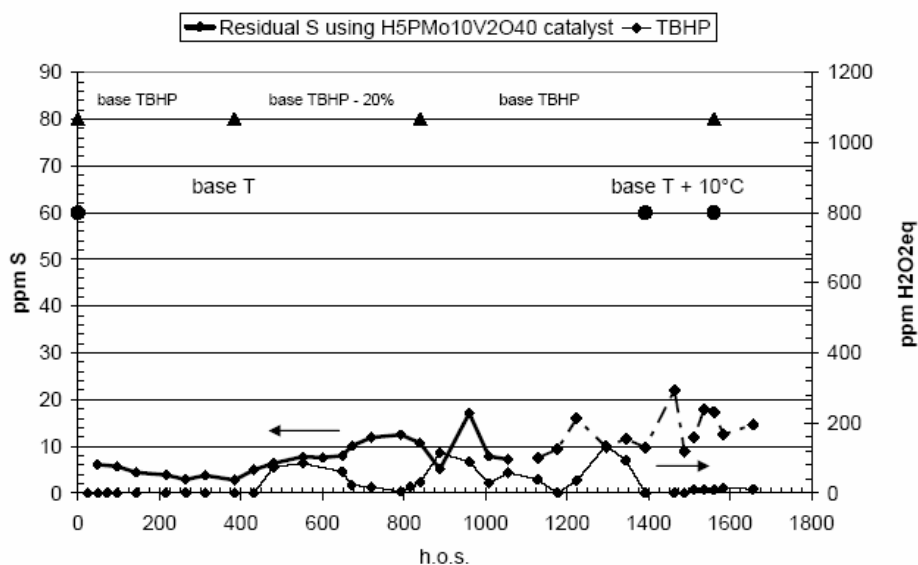
### 3.4 PROVE IN REATTORE A LETTO FISSO

Queste prove sono state condotte al fine di poter valutare la stabilità e la produttività degli eteropoliacidi utilizzati come catalizzatori in presenza di diesel vero, nel quale sono presenti anche composti basici che potrebbero disattivare il catalizzatore. I test in reattore a letto fisso sono stati condotti utilizzando come catalizzatori  $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$  e  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  supportati su allumina.  $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$  è risultato essere il catalizzatore più attivo nelle prove condotte in reattore batch,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  è risultato essere abbastanza attivo nelle prove batch ed essendo un prodotto commerciale può essere interessante per un eventuale sviluppo del processo di ossodesolfurazione del diesel.



**Figura 3.5:** Prove di reattività del catalizzatore  $H_3PMo_{12}O_{40}$  in reattore a letto fisso.

In figura 3.5 si nota che  $H_3PMo_{12}O_{40}$  è attivo per più di 2000 ore con una media come residuo di zolfo pari a 10 ppm. L'elevata quantità di idroperossido non convertito dimostra che il catalizzatore è altamente selettivo ed è quindi possibile una riduzione della concentrazione dell'idroperossido che porterebbe ad una notevole riduzione dei costi di reazione.



**Figura 3.6:** Prove di reattività del catalizzatore  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$  in reattore a letto fisso.

$H_3PMo_{10}V_2O_{40}$  testato (figura 3.6) in reattore a letto fisso risulta essere attivo per 1600 ore, ma rispetto al catalizzatore  $H_3PMo_{12}O_{40}$  (figura 3.5) risulta essere meno selettivo non solo nell'ossidazione del dibenzotiofene al corrispondente solfone, ma anche nella decomposizione dell'idroperossido. Infatti il contenuto di idroperossido residuo è inferiore a 10 ppm.

Entrambi gli eteropoliacidi possono venire facilmente rigenerati alla fine del loro ciclo di vita sotto flusso di aria alla temperatura di 250°C.



**Bibliografia:**

- [1] I. K. Song, M. A. Barteau, *J. of Mol. Catal A*: **212**, 229-236 (2004).
- [2] J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. Pope, *Polyoxometalate Molecular Science*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2001).
- [3] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, Springer-Verlag, Heidelberg (1983).

## 4

### CONCLUSIONI

Gli eteropoliacidi supportati, da noi sintetizzati sono stati studiati come catalizzatori nel processo di ossodesolforazione da ENI-UOP.

Confrontando la reattività degli eteropoliacidi contenenti molibdeno o tungsteno si è notato che utilizzando come ossidante t-butil idroperossido la presenza del molibdeno nell'eteropoliacido rende il catalizzatore più attivo.

Come conseguenza di questo sono stati sintetizzati e testati nella reazione di ossodesolforazione del diesel eteropoliacidi contenenti molibdeno a diversa struttura cristallina (Keggin, Anderson, Well-Dawson e Dexter-Silverton). L'eteropoliacido a struttura Keggin ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) risulta essere il più attivo e la sua attività aumenta ulteriormente se vengono sostituiti uno o più atomi di molibdeno con uno o più atomi di vanadio.

Questi due eteropoliacidi ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  e  $\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ ) che nelle prove in reattore batch hanno mostrato le migliori proprietà catalitiche sono stati anche testati da ENI-UOP in reattore a letto fisso. Entrambi i catalizzatori si sono mostrati attivi per più di 1500 ore, ma  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  risulta essere più selettivo con un minor consumo di idroperossido.

In conclusione, come catalizzatori nel processo di ossodesolforazione del diesel gli eteropoliacidi si dimostrano attivi e selettivi per ottenere diesel con un contenuto di zolfo inferiore a 10 ppm.



## **RINGRAZIAMENTI**

Si ringrazia Radici Chimica e ENI Refining and Marketing Division per la collaborazione scientifica e per il supporto finanziario.